

# **Entwicklung einer chromat- und quecksilberfreien Methode zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) als Ersatz für die DIN 38409-H 41**

**Abschlussbericht für den Zeitraum 10/2014 – 12/2016**

**DBU Aktenzeichen 32317/01 und 02**

Braunschweig, März 2017

**Technische Universität Braunschweig**

**Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie**

Hagenring 30, 38106 Braunschweig

Ansprechpartner: Dr. Marit Kolb, Prof. em. Dr. Müfit Bahadır

**Kooperationspartner**

Emschergenossenschaft

Kronprinzenstraße 24

45128 Essen

Ansprechpartner: Prof. Dr.-Ing. Burkhard Teichgräber



**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



|    |              |         |           |             |                  |
|----|--------------|---------|-----------|-------------|------------------|
| Az | <b>32317</b> | Referat | <b>31</b> | Fördersumme | <b>124.143 €</b> |
|----|--------------|---------|-----------|-------------|------------------|

**Antragstitel**      **Entwicklung einer chromat- und quecksilberfreien Methode zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) als Ersatz für die DIN 38409-H41**

**Stichworte**      Chemischer Sauerstoffbedarf, chromatfrei, quecksilberfrei, Analysenmethode

| Laufzeit         | Projektbeginn     | Projektende       | Projektphase(n) |
|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| <b>26 Monate</b> | <b>01.10.2014</b> | <b>31.12.2016</b> | <b>2</b>        |

Zwischenberichte

23.07.2015

**Bewilligungsempfänger**

Technische Universität Braunschweig  
Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie  
Hagenring 30  
38106 Braunschweig

Tel      0531/391-66854  
Fax      0531/391-66899

Projektleitung  
Prof. Dr. Müfit Bahadir  
und Dr. Marit Kolb

Bearbeiter

**Kooperationspartner**      Emschergenossenschaft  
Kronprinzenstraße 24  
45128 Essen

### **Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens**

Die Oxidation mit Kaliumdichromat hat sich als Methode für die Bestimmung des CSB von Abwasser etabliert und wurde unter Zusatz von Quecksilbersulfat zur Behebung von Interferenzen durch Chlorid in der DIN 38409-H41 standardisiert. Laut AbwAG ist die Methode zur CSB-Bestimmung für Veranlagung und Qualitätssicherung vorgeschrieben. Quecksilber wurde jedoch durch die EU-Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft und daraus ein „phasing out“ abgeleitet. Für Kaliumdichromat wurde von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) empfohlen, die Substanz in die Liste der SVHC (substances of very high concern) für die Autorisierung im Rahmen von REACH aufzunehmen. Eine Überarbeitung der derzeitigen DIN-Methode für den CSB ist daher geboten. Der ohne toxische Chemikalien zu bestimmende Summenparameter TOC (total organic carbon) kommt als Alternativparameter nicht in Frage, da sich CSB und TOC bis zum Faktor 8 unterscheiden können. Um weiterhin ein relativ preisgünstiges und in den bestehenden Abwasserlabors mit vorhandener Laborausstattung schnell und einfach einzuführendes Verfahren zu haben, wurde im Rahmen dieses Projektes eine alternative normungsfähige Methode auf der Basis eines nasschemischen Verfahrens unter Verwendung von weniger toxischen Chemikalien entwickelt, das auf teures technisches Equipment verzichtet.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Ausgehend von Vorarbeiten wurden zum Ersatz von Dichromat potentiell geeignete alternative Oxidationsmittel experimentell getestet. Die Optimierung der Reagenzienzusammensetzung und der Reaktionsbedingungen waren ein Aspekt des beantragten Vorhabens. Als zweiter Aspekt wurde eine Alternativmethode zur Handhabung der Chloridinterferenzen entwickelt, um auf Quecksilbersulfat verzichten zu können. Weitere Aspekte des Projektes waren die Kombination der Methoden zur Oxidation und zur Eliminierung der Chloridinterferenzen, die Erstellung einer Standardarbeitsanweisung und Validierung des am besten geeigneten Verfahrens anhand von Abwasserproben möglichst unterschiedlicher Herkunft. Zur kritischen Begleitung und Unterstützung des Vorhabens wurde ein Projektbeirat von einschlägigen Fachleuten gebildet. Eine Zusammenstellung der Verwendung von Gefahrstoffen und prioritären Stoffen in DIN/EN/ISO-Normen zur Wasser- Luft- und Bodenanalytik erfolgte in Ergänzung zur Entwicklung der alternativen CSB-Methode.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Als alternatives Oxidationsmittel erwies sich Mangan(III) als geeignet. Für die Entfernung von Chloridionen vor der Oxidation wurde ein Verfahren zur Abtrennung als Silberchlorid entwickelt. Das Mangan(III) wurde dabei durch Komproportionierung aus einer wässrigen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und einer  $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung erhalten. Durch Veränderung der  $\text{KMnO}_4$ - und der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen und des Mischungsvorgangs wurde das Mangan(III)-Reagenz optimiert. Die Qualitätskontrolle des Reagenzes erfolgte anhand der Dichte der  $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, photometrischer Messungen der UV/VIS-Spektren des fertiggestellten Reagenzes und der volumetrischen Bestimmung der Mn(III)-Konzentration mit Eisen(II).

Die Quantifizierung des CSB nach Oxidation mit Mn(III) erfolgte durch Rücktitration mit Eisen(II), wie in der CSB-Methode nach DIN 38409-41. Um Verluste an organischen Inhaltsstoffen bei der Fällung von Silberchlorid zu vermeiden, mussten suspendierte und kolloide organische Inhaltsstoffe in einem ersten Aufarbeitungsschritt durch Mitfällung mit Aluminiumhydroxid abgetrennt werden. Dadurch wurden zwei Fraktionen erhalten, ein Filtrerrückstand mit dem partikel- und kolloidhaltigen Aluminiumhydroxid-Niederschlag und ein Filtrat mit den gelösten organischen Inhaltsstoffen der Abwasserproben. Die beiden Fraktionen wurden anschließend separat mit Mangan(III)-Reagenz oxidiert und ihr CSB-Gehalt volumetrisch bestimmt. Die Methode wurde mit Kaliumhydrogenphthalat (KHP), der in der DIN-Methode verwendeten Referenzsubstanz, und Abwasserproben unterschiedlicher Herkunft getestet. Die Oxidation von KHP mit Mangan(III) war in einem CSB-Konzentrationsbereich von 20 – 500 mg/L reproduzierbar, und es wurde eine mittlere Wiederfindungsrate von 87,2% ( $\pm 4,0\%$ ) im Vergleich zur DIN 38409-41 erreicht. In Gegenwart von 1000 mg Chlorid/L wurde nach Abtrennung des Silberchlorid-Niederschlags eine mittlere Wiederfindungsrate von 84,1% erhalten. Für eine Reihe von kommunalen und industriellen Abwasserproben wurde für die CSB-Bestimmung mit der Mangan(III)/Silberchlorid-Methode eine gute Korrelation ( $R^2 = 0.9935$ ) im Vergleich zur DIN-Methode und eine mittlere WFR von 78.1% ( $\pm 5.2\%$ ) erzielt.

Die Ursache für die Verluste bei der Oxidation mit Mangan(III) im Vergleich zu Chrom(VI) konnten nicht aufgeklärt werden. Bei einer Nachoxidation von mit Mangan(III) oxidierten Proben mit Chrom(VI) wurde kein Verbrauch an Chrom(VI) festgestellt, was dafür spricht, dass keine oxidierbaren Reste mehr in den Proben vorlagen.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Erste Projektergebnisse wurden im September 2015 auf der Jahrestagung der MESAEP (Mediterranean Scientific Association of Environmental Protection) einem internationalen Publikum von Umweltwissenschaftlern aus dem Mittelmeerraum vorgestellt.

Im Mai 2016 wurde die Methode im Rahmen eines DWA Forums (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall) auf der Weltleitmesse für Umwelttechnologien IFAT unter dem Titel „The future of COD in wastewater technology“ zur Diskussion gestellt.

Ende Januar 2017 wurde ein Publikationsentwurf bei „Water Research“, dem Journal der Internationalen Wasser Vereinigung (IWA), zur Veröffentlichung eingereicht.

Durch die Beteiligung des Projektbeirates wurde und wird die Methode im Rahmen der Kontakte der Beiratsmitglieder bekannt gemacht.

## **Fazit**

Auch wenn die Wiederfindungsraten mit der neuen Methode unter 100% lagen, die Probenaufarbeitung komplexer ist und die Methode daher eine gute Einarbeitung erfordert, bietet sie aufgrund der hohen Korrelation zur DIN-Methode und der erreichten Reproduzierbarkeit eine gute Alternative in Hinblick auf Gesundheits- und Umweltschutz. Die mit der neu entwickelten Methode bisher erhaltenen Ergebnisse können im Rahmen einer gewissen Schwankungsbreite mit Hilfe eines Faktors auf die Ergebnisse der DIN 38409-41 umgerechnet werden.

Die Anwendung der Methode ist jedoch nicht ganz unkompliziert. Sie erfordert eine sehr exakte Arbeitsweise sowohl bei der Herstellung des Mn(III)-Reagenzes als auch bei der Probenaufarbeitung wegen der erforderlichen Fraktionierung von trüben Proben in eine partikel- und kolloidhaltige Fraktion ( $\text{CSB}_{\text{FR}}$ ) und eine wasserlösliche Fraktion ( $\text{CSB}_{\text{FL}}$ ).

Die alleinige Verwendung der entwickelten Verfahrensschritte zur Chlorideliminierung durch Fällung als  $\text{AgCl}$ , in Kombination mit der Oxidation mit Cr(VI) und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  anstelle der Oxidation mit Mn(III) wären schon ein Fortschritt für den Umwelt- und Gesundheitsschutz hin zu einer Hg-freien Methode. Die WFR im Vergleich zur DIN-Methode lagen in diesem Fall im Bereich von 100%.

Das für die Methode erforderliche Material verursacht kaum Zusatzkosten, da für die Durchführung die schon für die DIN-Methode vorhandenen Laborgeräte verwendet werden und zusätzlich nur eine Vakuum-Filtrationsapparatur mit einem speziellen Filterhalter aus Polyfluoralkoxy polymer erforderlich ist.

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis.....  | 5         |
| Tabellenverzeichnis.....  | 7         |
| Abkürzungsverzeichnis.....  | 8         |
| <b>Zusammenfassung.....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>1 Einführung/Motivation.....</b>   | <b>10</b> |
| <b>2 Vorgehensweise, Projektablauf, Methodik.....</b>                               | <b>15</b> |
| <b>2.1 Vorgehensweise und Projektablauf.....</b>                                    | <b>15</b> |
| <b>2.2 Material und Methoden.....</b>   | <b>16</b> |
| 2.2.1 Chemikalien und Referenzstandards.....  | 16        |
| 2.2.2 Vorbereitung der Glasgeräte.....  | 17        |
| 2.2.3 Herstellung von Ce(IV)-Reagenzien.....  | 17        |
| 2.2.4 Herstellung von Mn(III)-Reagenzien.....                                       | 17        |
| 2.2.5 Herstellung des optimierten Mn(III)-Reagenzes.....                            | 18        |
| 2.2.6 Probenahme und Probenlagerung.....  | 19        |
| 2.2.7 Vorversuche zur Chlorideliminierung.....                                      | 19        |
| 2.2.8 Probenaufbereitung zur Chlorideliminierung mit dem optimierten Verfahren....  | 20        |
| 2.2.9 Versuche zur Oxidation mit Ce(IV).....  | 23        |
| 2.2.10 Versuche zur Oxidation mit Mn(III).....                                      | 23        |
| 2.2.11 Oxidation mit Mn(III)-Reagenz nach optimiertem Verfahren.....                | 28        |
| 2.2.12 Titration mit Ammoniumeisen(II)-sulfat.....                                  | 28        |
| 2.2.13 CSB Berechnung bei der Mn(III)-Methode.....                                  | 29        |
| 2.2.14 Referenzmethode – DIN 38409-41.....  | 30        |
| 2.2.15 Recherche in Normungsvorschriften auf Gefahrstoffe und prioritäre Stoffe.... | 31        |
| <b>3 Projektergebnisse.....</b>   | <b>32</b> |
| <b>3.1 Alternative Chlorideliminierung.....</b>                                     | <b>32</b> |
| 3.1.1 Mitoxidation des Chlorids (Differenzmethode).....                             | 32        |
| 3.1.2 Oxidation des Chlorids mit Bi(V).....   | 32        |
| 3.1.3 Komplexierung von Chlorid mit Sn(IV).....                                     | 33        |
| 3.1.4 Fällung von Chlorid als AgCl.....   | 33        |
| <b>3.2 Alternative Oxidationsmittel.....</b>  | <b>37</b> |
| 3.2.1 Ce(IV) als Oxidationsmittel.....  | 38        |
| 3.2.2 Mn(III) als Oxidationsmittel.....   | 38        |
| 3.2.3 Stabilität des Mn(III)-Reagenzes.....   | 39        |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.4 Optimierung der Oxidationswirkung des Mn(III)-Reagenzes.....                       | 40 |
| 3.2.5 Charakterisierung des optimierten Mn(III)-Reagenzes.....                           | 43 |
| 3.2.6 Optimierung des Oxidationsverfahrens mit dem Mn(III)-Reagenz.....                  | 45 |
| 3.2.7 CSB-Verluste bei der Oxidation mit Mn(III)-Reagenz.....                            | 48 |
| <b>3.3 Kombination von Chlorideliminierung und Oxidation zur Mn(III)/Ag-CSB-</b>         |    |
| <b>Methode</b> .....   | 50 |
| 3.3.1 Methodvalidierung mit Referenzstandard KHP.....                                    | 50 |
| 3.3.2 Standardarbeitsanweisung.....  | 52 |
| <b>3.4 CSB Bestimmung von Abwasserproben mit der Mn(III)/Ag-Methode</b> .....            | 54 |
| 3.4.1 WFR der Fraktionen CSB <sub>FR</sub> und CSB <sub>FL</sub> von Abwasserproben..... | 54 |
| 3.4.2 Analyse von Abwasserproben im Labor des IOENC.....                                 | 55 |
| 3.4.3 Untersuchung von Abwasserproben durch Partnerlaboratorien.....                     | 58 |
| 3.4.5 CSB-Bestimmung im Konzentrationsbereich unter 50 mg/L.....                         | 62 |
| <b>3.5 Verwendung von Gefahrstoffen und prioritären Stoffen in</b>                       |    |
| <b>Normungsvorschriften</b> .....  | 64 |
| <b>4 Öffentlichkeitsarbeit, Veröffentlichung und Vorträge</b> .....                      | 67 |
| <b>5 Schlussfolgerungen und Ausblick</b> .....   | 68 |
| <b>Literatur</b> .....   | 71 |
| <b>Anhang</b> .....  | 74 |

## Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abb. 1: Fließschema der CSB-Bestimmung nach DIN 38409-H41(1980).....  | 11 |
| Abb. 2: Filtrationsapparatur mit PFA Filterhalter, Vakuumbbox und Vakuumpumpe.....  | 22 |
| Abb. 3: Versuchsdesign zur Untersuchung der Verluste bei der Oxidation mit Mn(III) durch Nachoxidation mit Cr(VI).....  | 25 |
| Abb. 4: Versuchsdesign zum Nachweis, dass die Nachoxidation mit Cr(VI) nicht oxidierte Anteile an organischer Substanz erfassen kann.....   | 26 |
| Abb. 5: Versuchsaufbau zur Detektion von CO mit Tollens-Reagenz bei der Oxidation mit Mn(III).....  | 27 |
| Abb. 6: Indikatorumschlag bei der Titration des nicht verbrauchten Mn(III)-Reagenzes.....   | 28 |
| Abb. 7: Cr(VI)-CSB von kommunalen Abwasserproben (Verdünnung 1:3, dotiert mit 1000 mg Cl <sup>-</sup> /L und angesäuert mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 1) nach unterschiedlicher Proben-aufbereitung.....  | 35 |
| Abb. 8 : Cr(VI)/Hg-CSB-Werte von Deponiesickerwasser und kommunalem Abwasser (n=3), nach Probenvorbereitung (Schritt 1) mit Zusatz von Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....  | 37 |
| Abb. 9: Veränderung der Extinktion von frisch hergestelltem Mn(III)-Reagenz bei Lagerung in Braunglasflaschen in verschiedenen Konzentrationen (7,0 mmol/L und 8,4 mmol/L), sowie einer gelagerten KMnO <sub>4</sub> -Lösung und jeweils frisch hergestellten Mn(III)-Lösungen.....   | 40 |
| Abb. 10: Verschiebung des Absorptionsmaximums des Mn(III)-Reagenzes abhängig von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.....  | 42 |
| Abb. 11: UV/VIS-Spektren des Mn(III)-Reagenz (0,009 mol/L), von KMnO <sub>4</sub> (0,0017 mol/L) und MnSO <sub>4</sub> (0,038 mol/L) Konzentrationen, bezogen auf das Endvolumen des Mn(III)-Reagenzes, und KMnO <sub>4</sub> (0,0017 mol/L) gemischt mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ohne Zusatz von MnSO <sub>4</sub> , Konzentration wie für das Mn(III)-Reagenz, gemessen in 1 mm Quarzküvetten..... | 44 |
| Abb. 12: WFR des Mn(III)-CSB von KHP-Standardlösungen mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L im Zeitraum vom 04.02. bis 18.06.2015.....   | 45 |
| Abb. 13: Verbrauch an Fe(II)-Maßlösung bei der Titration von Blindproben (50 mL Mn(III)-Reagenz versetzt mit 5 mL Reinstwasser) nach 2h Aufschluss und Siedetemperatur der Blindproben in Abhängigkeit von der Position des Aufschlussgefäßes im Heizblock.....   | 46 |
| Abb. 14: WFR des Mn(III)-CSB von KHP-Standardlösungen mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L in Abhängigkeit der Heizblockposition.....   | 47 |
| Abb. 15: WFR des Mn(III)-CSB von KHP-Standardlösungen mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L nach veränderter Mischungsprozedur mit Zugabe der Probe zum Mn(III)-Reagenz unter Rühren.....  | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Abb. 16: Vergleich der WFR (n=2) bei der CSB-Bestimmung von KHP mit Cr(VI) und mit Mn(III) und bei Oxidation mit Cr(VI) im Anschluss an die Oxidation mit Mn(III) (= Nachoxidation) sowie bei Zugabe von weiterem KHP (+ 20% des Gesamtgehaltes) im Anschluss an die Oxidation mit Mn(III) und vor der Nachoxidation mit Cr(VI)..... | 49 |
| Abb. 17: Linearität der KHP-Oxidation mit Mn(III)-Reagenz.....   | 51 |
| Abb. 18: Relative Standardabweichung ( $S_R$ ) bei der Oxidation von KHP-Standards (20, 50, 75, 100, 200, 500 mg CSB/L) mit und ohne Cl <sup>-</sup> -Dotierung) mit Mn(III)-Reagenz.....  | 51 |
| Abb. 19: Fließschema der optimierten Mn(III)-Methode zur CSB Bestimmung.....   | 53 |
| Abb. 20: Korrelation des mit der entwickelten Mn(III)-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB von verschiedenen Abwasserproben (CSB-Gehalte 34-3100 mg/L, Chlorid-Gehalte 50-1600 mg/L, n=2).....   | 56 |
| Abb. 21: Lineare Korrelation der CSB-Gehalte einer Verdünnungsreihe einer industriellen (A. GmbH) und einer kommunalen Abwasserprobe (Cremlingen) nach Aufarbeitung mit der entwickelten Mn(III)-Methode.....  | 57 |
| Abb. 22: Korrelation des mit der Mn(III)/Ag-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB durch Partnerlaboratorien der Universität Necmettin Erbakan, Konya, der Technischen Universität Yildiz, Istanbul und durch das eigene Laboratorium des IOENC.....                       | 59 |
| Abb. 23: Korrelation des mit der Mn(III)/Ag-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) von Abwasserproben durch das Laboratorium der EmscherG mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB im Bereich von 38 – 4100 mg/L.....   | 60 |
| Abb. 24: Korrelation des mit der Mn(III)/Ag-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) von 34 Abwasserproben durch das Laboratorium der EmscherG mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB.....  | 61 |
| Abb. 25: CSB-Bestimmung von KHP-Standardlösungen mit einem 1/5 konzentrierten Mn(III)-Reagenz (c=0,0018 mol/L).....  | 64 |

## Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Tab. 1: Volumina an Reinstwasser (H <sub>2</sub> O) und Schwefelsäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρ = 1,83 g/mL, Fisher Scientific, Loughborough, UK), die für die Mn(III)-Reagenzvarianten D1 bis D4 zu 5 mL MnSO <sub>4</sub> zugegebenen wurden.....  | 17 |
| Tab. 2: Volumina an Reinstwasser (H <sub>2</sub> O) und Schwefelsäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρ = 1,83 g/mL, Fisher Scientific, Loughborough, UK), die für die Mn(III)-Reagenzvarianten E1 bis E3 zu 5 mL MnSO <sub>4</sub> zugegebenen wurden.....  | 18 |
| Tab. 3: WFR von KHP mit einem CSB von 200 mg/L sowie Siedepunkt des Reagenzes bei Variation der Konzentration von Mn(III) und der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 41 |
| Tab. 4: CSB-Bestimmung der zwei Fraktionen CSB <sub>FR</sub> und CSB <sub>FL</sub> nach Probenaufbereitung eines kommunalen und eines industriellen Abwassers mit der entwickelten Methode. Oxidation mit Mn(III) (n=2) und Cr(VI)/Hg (n=1) Reagenzien im Vergleich zur Standardmethode DIN 38409-41 (1980)..... | 54 |
| Tab. 5: Wiederholbarkeit der CSB-Bestimmung mit der Mn(III)-Methode, einschließlich der Probenvorbereitungsschritte 1 und 2.....   | 57 |
| Tab. 6: Zusammenfassung der Rechercheergebnisse in Perinorm (2017) zu Normungsvorschriften, die prioritäre Stoffe nach WRRL oder Gefahrstoffe nach REACH Annex XIV verwenden.....  | 66 |
| Tab. 7: Herkunft der vom IOENC untersuchten Abwasserproben.....  | 74 |
| Tab. 8: Herkunft der im Labor der EmscherG untersuchten Abwasserproben.....  | 74 |

## Abkürzungsverzeichnis

|                |  |
|----------------|--|
| AbwAG          | Abwasserabgabengesetz  |
| ASTM           | American Society for Testing and Materials                           |
| APHA           | American Public Health Association                                   |
| CSB            | Chemischer Sauerstoffbedarf  |
| DIN            | Deutsches Institut für Normung                                       |
| DWA            | Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall       |
| ECHA           | Europäische Chemikalienagentur                                       |
| EmscherG       | Emschergenossenschaft  |
| FL             | Filtrat  |
| FR             | Filtrerrückstand   |
| HF             | Hydroxidfällung  |
| IOENC          | Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie                      |
| ISO            | International Organization for Standardization                       |
| MESAEP         | Mediterranean Scientific Association of Environmental Protection     |
| NEN            | Nederlandse Norm (Niederländische Norm)                              |
| PAK            | Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe                         |
| PFA            | Perfluoralkoxypolymer  |
| REACH          | Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals |
| SANS           | South African National Standards                                     |
| S <sub>R</sub> | Relative Standardabweichung  |
| SVHC           | Substances of very high concern                                      |
| TOC            | Total organic carbon   |
| UV             | Ultraviolett   |
| VIS            | Sichtbar (visible)   |
| WFR            | Wiederfindungsrate   |
| WRRL           | Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union                        |

## Zusammenfassung

Die Methode des wichtigen Abwasserparameters CSB basiert in nationalen und internationalen Standardverfahren, wie die DIN 38409-41, immer noch auf der Verwendung der gesundheits- und umweltgefährdenden Stoffe Quecksilbersulfat und Kaliumdichromat, obwohl diese Stoffe inzwischen als „priority pollutants“ klassifiziert wurden und deren Verwendung im Rahmen der WRRL und REACH durch die Europäische Union auslaufen bzw. verboten werden soll. Daher wurde im Rahmen des Projektes eine alternative nasschemische Methode ohne die Verwendung von Quecksilber und Chrom(VI) entwickelt. Als alternatives Oxidationsmittel erwies sich Mangan(III) als geeignet. Für die Entfernung von Chloridionen vor der Oxidation wurde ein Verfahren zur Abtrennung als Silberchlorid entwickelt. Die Quantifizierung erfolgte wie in der CSB-Methode nach DIN 38409-41 durch Rücktitration mit Eisen(II). Um Verluste an organischen Inhaltsstoffen bei der Fällung von Silberchlorid zu vermeiden, mussten suspendierte und kolloide organische Inhaltsstoffe in einem ersten Aufarbeitungsschritt durch Mitfällung mit Aluminiumhydroxid abgetrennt werden. Dadurch wurden zwei Fraktionen erhalten, ein Filterrückstand mit dem partikel- und kolloidhaltigen Aluminiumhydroxid-Niederschlag und ein Filtrat mit den gelösten organischen Inhaltsstoffen der Abwasserproben. Die beiden Fraktionen wurden anschließend separat mit Mangan(III)-Reagenz oxidiert und ihr CSB-Gehalt volumetrisch bestimmt. Die Methode wurde mit Kaliumhydrogenphthalat (KHP), der in der DIN-Methode verwendeten Referenzsubstanz, und Abwasserproben unterschiedlicher Herkunft getestet. Die Oxidation von KHP mit Mangan(III) war in einem CSB-Konzentrationsbereich von 20 – 500 mg/L reproduzierbar, und es wurde eine mittlere Wiederfindungsrate von 87,2% ( $\pm$  4,0%) im Vergleich zur DIN 38409-41 erreicht. In Gegenwart von 1000 mg Chlorid/L wurde nach Abtrennung des Silberchlorid-Niederschlags eine mittlere Wiederfindungsrate von 84,1% erhalten. Für eine Reihe von kommunalen und industriellen Abwasserproben wurde für die CSB-Bestimmung mit der Mangan(III)/Silberchlorid-Methode eine gute Korrelation ( $R^2= 0.9935$ ) im Vergleich zur DIN-Methode und eine mittlere WFR von 78.1% ( $\pm$  5.2%) erzielt. Auch wenn die Wiederfindungsraten mit der neuen Methode unter 100% lagen, die Probenaufarbeitung komplexer ist und die Methode daher eine gute Einarbeitung erfordert, bietet sie aufgrund der guten Korrelation zur DIN-Methode und der erreichten Reproduzierbarkeit eine gute Alternative in Hinblick auf Gesundheits- und Umweltschutz. Das für die Methode erforderliche Material verursacht kaum Zusatzkosten, da für die Durchführung die schon für die DIN-Methode vorhandenen Laborgeräte verwendet werden und zusätzlich nur eine Vakuum-Filtrationsapparatur mit einem speziellen Filterhalter aus Polyfluoralkoxypolymer erforderlich ist.

# 1 Einführung/Motivation

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein bedeutender Summenparameter für die Bestimmung der organischen Fracht in Wasser. Insbesondere für den Betrieb und Auslegung von Kläranlagen und die Ermittlung von Abwasserabgaben von Direkteinleitern, sowie die Charakterisierung von Wasserqualität wird dieser Parameter weltweit verwendet und ist Bestandteil vieler rechtlicher Regelungen zur Wasserqualität.

Dieser Summenparameter basiert auf der nahezu vollständigen chemischen Oxidation der organischen Inhaltsstoffe einer Wasserprobe zu Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Dabei ist die Oxidation mit Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) die international verwendete Standardmethode seit Ende der 1970er Jahre.

Viele Wasserproben, insbesondere kommunale und industrielle Abwässer sowie Meerwasser, enthalten große Mengen von Chlorid bis in den g/L Bereich. Chlorid wird jedoch durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu Chlor oxidiert, was zu einem nicht reproduzierbaren erhöhten Verbrauch an  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  führt. Um dies zu verhindern, wird vor der Oxidation Quecksilbersulfat ( $\text{HgSO}_4$ ) zur Probe gegeben. Das zugegebene  $\text{Hg}^{2+}$  komplexiert die Chloridionen und verhindert damit ihre Oxidation. Des Weiteren wird Silbersulfat ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) als Katalysator für die Oxidation schwer oxidierbarer Verbindung hinzugegeben (Moore et al. 1951). Die nasschemische Oxidation mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  unter Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  ist für die CSB-Bestimmung weltweiter Standard (u.a. ISO 6060 (1986), ASTM D1252-06 (2012), APHA SM 5220 B (2011), NEN 6633 (2006), SANS 6048 (2010)). Seit 1980 ist die CSB-Methode unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{HgSO}_4$  in Deutschland in der DIN 38409-H41 standardisiert und seit 1979 im AbwAG (2005) zur CSB-Bestimmung für Veranlagung und Qualitätssicherung vorgeschrieben.

Das Prinzip der DIN 38409-H41 (1980) zur Bestimmung des CSB im Bereich von 15 bis 300 mg/L ist in Abb. 1 dargestellt. Für die Messung eines umweltrelevanten Parameters werden in dieser Methode relativ große Mengen an umwelt- und gesundheitsschädlichen Abfällen erzeugt. Nach dieser Methode werden für eine einzelne CSB-Bestimmung in einer Abwasserprobe 0,80 g  $\text{HgSO}_4$  zur Komplexierung von  $\text{Cl}^-$  und 0,058 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in konzentrierter Schwefelsäure zur Oxidation verwendet. Für ein Labor wie das der Emschergenossenschaft und des Lippeverbands, die Abwässer von Kläranlagen für 3,6 Millionen Einwohner und von diversen Industrie- und Gewerbebetrieben analysieren, ergeben sich für die CSB-Bestimmung ein Jahresverbrauch von 8,0 kg  $\text{HgSO}_4$  und 588 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Bezogen auf ganz Deutschland ergibt sich ein entsprechend potenziertes Verbrauch. Die dabei anfallenden Laborabfälle werden als gefährliche Abfälle eingestuft und müssen aufgrund ihrer hohen Toxizität getrennt gesammelt und entsorgt werden. Dies verursacht hohe

Entsorgungskosten und entsprechende Risiken für Mensch und Umwelt während der Verwendung und der Entsorgung.

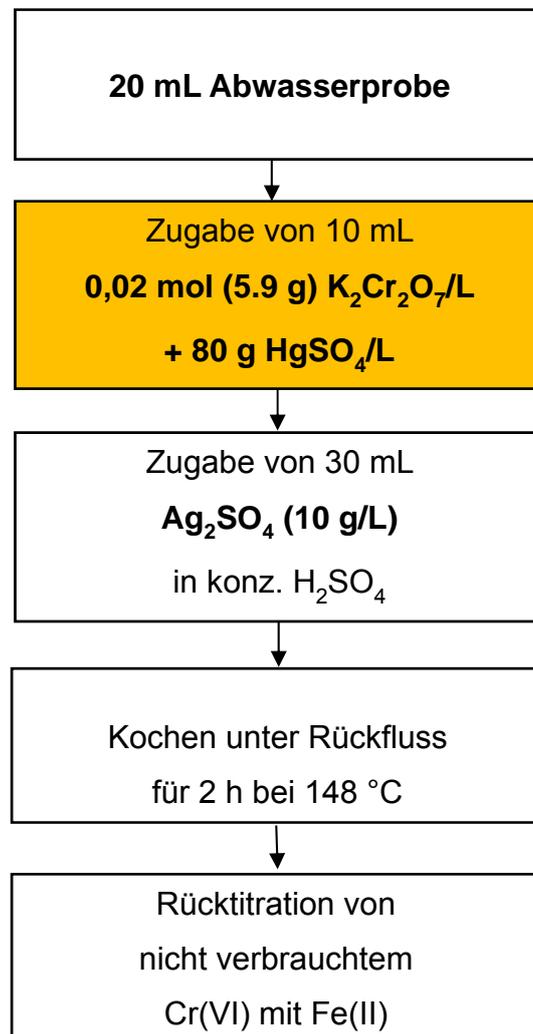


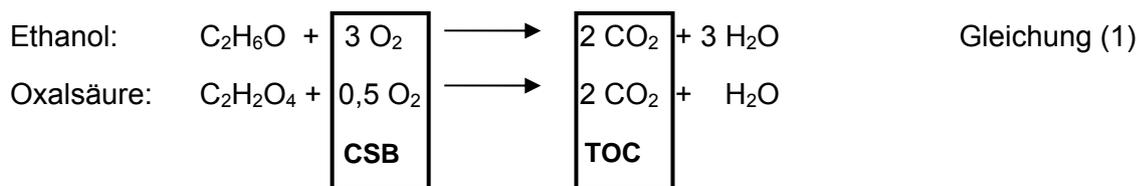
Abb. 1: Fließschema der CSB-Bestimmung nach DIN 38409-H41 (1980).

Im Rahmen von REACH (2006) wurde eine Strategie entwickelt, die Hg-Emissionen zu reduzieren und deren Verwendung einzuschränken. In 2008 wurde Hg durch die EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL, EU (2008)) als prioritär gefährliche Substanz eingestuft und daraus ein „phasing out“ abgeleitet. Auch im Falle von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hat die Europäische Chemikalien Agentur (ECHA 2011) empfohlen, die Substanz in die Liste der SVHCs (substances of very high concern) für die Autorisierung im Rahmen von REACH (2006) aufzunehmen. Das Verbot dieser stark kanzerogenen Verbindung (Stoecker 2004) ist ab 2017 vorgesehen.

Anhand dieser Entwicklung lässt sich ableiten, dass die für den CSB nach DIN 38409-H41 erforderlichen Reagenzien in einem absehbaren Zeitraum nicht mehr eingesetzt werden

dürfen und Alternativen dringend erforderlich sind. In Schweden ist die Verwendung von Hg bereits verboten und die Standardmethode zur CSB-Bestimmung nur mit einer zeitlichen Begrenzung noch in Verwendung. Aus diesem Grund wurde in Schweden 2015 eine vorkommerzielle Vergabe zur Evaluierung von Hg-freien CSB-Analysenmethoden für Abwasser und Abfallprodukte durchgeführt (Arnell et al. 2016).

Der ohne toxische Chemikalien zu bestimmende Summenparameter TOC (Total Organic Carbon, Gesamtkohlenstoff) wurde bereits in die Abwasserverordnung (AbwV 2004) als Alternativparameter zum CSB unter Verwendung eines Faktors von 4 eingeführt. Bisher war die Akzeptanz des TOC jedoch sehr gering, da sich CSB und TOC aufgrund der z.T. sehr unterschiedlichen Oxidationsstufen organischer Verbindungen (z.B. Ethanol versus Oxalsäure in Gleichung 1) bis zu einem Faktor 8 unterscheiden können, und der für den erfolgreichen Betrieb einer Kläranlage benötigte Parameter der Sauerstoffverbrauch ist. Daher bleibt der CSB der zwingend erforderliche Parameter für den Betrieb von Kläranlagen und die Berechnung von Abwasserabgaben für Kläranlagen.



In der Vergangenheit wurden verschiedene instrumentelle Methoden für die CSB-Bestimmung entwickelt, die auf physikalisch-chemischen Methoden, wie der thermischen, elektrochemischen und photo-katalytischen Oxidation von Abwässern beruhen (ASTM, D 6238 – 98 2011, Silva et al. 2009, Lee et al. 1999, Kim et al. 2000, Zhang and Zhao, 2008, Li and Song 2009). Einige Geräte sind für das „online Monitoring“ bereits auf dem Markt (z.B. von LAR, Mantech, UVT). Sie haben in den Überwachungslaboratorien jedoch bisher nicht Einzug genommen. Ein wichtiger Grund sind die relativ hohen Anschaffungskosten insbesondere für kleinere Laboratorien. Ein weiterer Nachteil sind Probleme mit Partikeln in den Proben, die Geräteschläuche und Injektoren verstopfen können. Diese Partikel sind jedoch von großer Bedeutung bei der Bestimmung des CSB, da sie einen hohen CSB-Wert aufweisen können und daher ebenfalls bestimmt werden müssen. Es ist daher nicht sinnvoll, sie vor einer Messung abzutrennen.

Um weiterhin ein relativ preisgünstiges und in den bestehenden Abwasserlaboratorien mit vorhandener Laborausstattung schnell und einfach einzuführendes Verfahren zu haben, sollte im Rahmen dieses Projektes eine alternative normungsfähige Methode auf Basis eines

nasschemischen Verfahrens unter Verwendung von nicht-toxischen Chemikalien entwickelt werden, welches auf teures technisches Equipment verzichtet. Im Hinblick auf die weltweite Verwendung der Standard-Methode mit Hg und Cr(VI) auch in Entwicklungs- und Schwellenländern, in denen eine umweltverträgliche Abfallentsorgung eher die Ausnahme als die Regel ist, kommt der in diesem Vorhaben zu entwickelnden Alternativ-Methode eine zusätzliche Bedeutung zu.

Folgende Anforderungen sollten dabei im Einzelnen durch die zu entwickelnde Methode erfüllt werden:

- Der Arbeitsbereich der Methode sollte mindestens 15-300 mg CSB/L (Arbeitsbereich der DIN 38409-H41) umfassen.
- Chlorid darf nicht interferieren (Arbeitsbereich bis mindestens 1000 mg Cl/L, Arbeitsbereich der DIN 38409-H41).
- Suspendierte Feststoffe müssen miterfasst werden.
- Die Ergebnisse sollen soweit wie möglich vergleichbar mit denen nach DIN 38409-41 sein.
- Die Ergebnisse müssen reproduzierbar sein.
- Die Reagenzien sollen frei von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  oder Chemikalien vergleichbarer Toxizität sein und damit keine relevanten toxischen Abfälle erzeugen.
- Die Reagenzstabilität sollte über einen angemessenen Zeitraum gewährleistet sein.
- Die Verwendung der DIN-Aufschlussapparatur wäre von Vorteil.
- Die Quantifizierung sollte mit relativ einfachen Laborgeräten möglich sein (z.B. Titration, Photometrie).
- Die Handhabung sollte nicht wesentlich komplizierter sein als bei der etablierten DIN-Methode.
- Die Methode sollte insgesamt kostengünstig sein.

Um die Verwendung von  $\text{HgSO}_4$  für die Eliminierung der Störung des CSB durch Chlorid zu vermeiden, wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene nasschemische Methoden publiziert. Ballinger et al. (1982) fügten Wasserproben einen großen Überschuss an  $\text{AgNO}_3$  hinzu. Die Autoren gaben eine um 50% größere Menge an  $\text{Ag}^+$  zu Wasserproben als in der Standardmethode vorgesehen, bevor sie die Oxidation mit Cr(VI) und Schwefelsäure durchführten. Auch Geerdink et al. (2009) führten im Vergleich zur Standardmethode eine Fällung der Chloridionen als  $\text{AgCl}$  durch, indem sie Wasserproben  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  anstelle von  $\text{HgSO}_4$  zusetzten, bevor Cr(VI) zur Oxidation hinzugefügt wurde. Beide Autoren verwendeten in den vorgeschlagenen alternativen Methoden jedoch weiterhin Cr(VI) als Oxidationsmittel. Miller und Bryton (1995) entwickelten ein weiteres Verfahren unter Verwendung von Kartuschen, die mit Bi(V) gefüllt waren. Dabei wird eine angesäuerte Wasserprobe mit leichtem Unterdruck

durch die Kartusche gesaugt, die mit einem kleinen Filter abgedeckt ist. Partikel bleiben auf dem Filter zurück und  $\text{Cl}^-$  wird selektiv zu  $\text{Cl}_2$ -Gas oxidiert. Der Filter mit den Partikeln und das Filtrat werden anschließend gemeinsam oxidiert. Die Autoren berichteten, dass die Chloridentfernung bis zu 1000 mg/L effektiv erfolge und organische Verbindungen nicht mit oxidiert würden, sofern die Probe die Kartusche nicht zu langsam passiere. Nachteile dieses Verfahrens sind das sehr kleine Probenvolumen von 0,6 mL, die das Erfassen eines repräsentativen Aliquots bei einer trübstoffhaltigen Abwasserprobe sehr schwer machen. Außerdem bleibt gegebenenfalls ein Teil der filtrierte Probe auf der Kartusche zurück.

Oxidationsmittel, die Cr(VI) substituieren können, sollten zumindest das gleiche oder ein größeres Redoxpotential als Cr(VI) mit ( $E^0 = 1,36 \text{ V}$ ) haben und weniger toxisch sein. Unter diesen Bedingungen kommen  $\text{MnO}_4^-$  ( $E^0 = 1,51 \text{ V}$ ), Mn(III) ( $E^0 = 1,54 \text{ V}$ ), Ce(IV) ( $E^0 = 1,72 \text{ V}$ ),  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $E^0 = 2,1 \text{ V}$ ) und Fentons-Reagenz ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) in Frage.  $\text{MnO}_4^-$  wurde jedoch bereits in der Vergangenheit für die Bestimmung des CSB ausgeschlossen, da die Oxidation vieler organischer Verbindungen durch  $\text{MnO}_4^-$  in der Praxis nur sehr gering war (Cameron and Moore 1957). Fentons Reagenz ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) und Peroxodisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) sind zwar sehr starke Oxidationsmittel und werden daher verwendet, um organische Verunreinigungen in Abwässern vollständig abzubauen (z.B. Rivas et al. 2001, Kilic et al. 2014). Diese Reagenzien sind jedoch sehr instabil. Aus diesem Grund werden die Konzentrationen der Oxidationsmittel bei der Bearbeitung von Blindproben aus Reinstwasser schon ähnlich reduziert, wie bei der Oxidation von Proben, und machen damit eine quantitative CSB-Bestimmung quasi unmöglich. Im Fall von Ce(IV) wurde die Oxidation von organischen Verbindungen berichtet, sie war jedoch ebenfalls relativ gering. Korenaga et al. (1993) verwendeten Ce(IV) z.B. für die online Oxidation von Glutaminsäure und Lactose und fanden, dass die Ergebnisse mit der Oxidation durch  $\text{MnO}_4^-$  vergleichbar und damit unvollständig waren. Miller et al. (2001) schlugen die Verwendung von Mn(III) für die CSB-Bestimmung vor. Mn(III) wurde durch die Komproportionierung von Mn(VII) und Mn(II) in Schwefelsäure erhalten. Die Herstellung basierte dabei auf einer älteren Publikation von Ubbelohde (1935).

Anhand der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse und eigener Vorversuche wurden bei der Methodenentwicklung vor allem die Chloridfällung mit Ag-Ionen und die Oxidation mit Ce(IV) und Mn(III) als potentiell geeignete Alternativen für die Substitution von Hg und Cr(VI) getestet.

## 2 Vorgehensweise, Projektablauf, Methodik

### 2.1 Vorgehensweise und Projektablauf

Bei der Methodenentwicklung wurden drei Hauptarbeitsstränge verfolgt:

1. Die Substitution von Hg zur Eliminierung der Chlorid-Interferenz durch ein alternatives Verfahren,
2. Die Substitution von Cr(VI) durch ein alternatives „unproblematisches“ Oxidationsmittel,
3. Die Kombination der beiden Verfahren zu einer „umweltfreundlichen“ CSB-Methode.

Als Referenzmethode für die Methodenentwicklung diente die DIN 38409-H41 (1980). Ergebnisse bei der Methodenentwicklung wurden mit den Ergebnissen der DIN 38409-H 41 jeweils verglichen. Als Hauptreferenzsubstanz bei der Methodenentwicklung diente Kaliumhydrogenphthalat (KHP), da diese Verbindung in der DIN 38409-H41 als Referenzsubstanz für die Qualitätskontrolle der Methode zugrunde gelegt wird.

Nach erfolgter Methodenentwicklung wurde eine Standardarbeitsanweisung erstellt, die als Grundlage für eine Methodvalidierung im eigenen Labor mit unterschiedlichen Abwasserproben getestet wurde. Außerdem wurde die Methode im Labor unseres Kooperationspartners der Emschergenossenschaft durch eine Studentin der Universität Essen-Duisburg und durch Partnerlaboratorien der türkischen Universitäten Necmettin Erbakan U. in Konya, Akdeniz U. in Antalya sowie TU Yildiz in Istanbul getestet. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurde diese Standardarbeitsanweisung am Projektende in einigen Teilen etwas überarbeitet.

Die Methodenentwicklung wurde durch einen Projektbeirat aus den Bereichen Forschung, Praxis und Normung mit folgenden Teilnehmern beratend begleitet:

**Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl**, Leiter des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig

**Dipl.-Ing. Andreas Hartmann**, Geschäftsführer der Stadtentwässerung Braunschweig GmbH, BS Energy Gruppe

**Birgit Fiebig**, Laborleiterin der Stadtentwässerung Braunschweig GmbH und der Kläranlage

**Dr. Birgit Gordalla**, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie, Obfrau im Arbeitsausschuss „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss „Wasserwesen“

**Prof. Dr.-Ing. Burkhard Teichgräber**, Geschäftsbereichsleiter Technische Services, Emschergenossenschaft/Lippeverband

**Dr. Heinz-Günter Korber**, Geschäftsbereich Technische Services, Abteilungsleiter Kooperationslabor, Emschergenossenschaft/Lippeverband

In insgesamt drei Sitzungen wurde der jeweilige Bearbeitungsstand präsentiert und diskutiert sowie die weitere Bearbeitung besprochen. Außerdem erfolgte eine Abschlussbesprechung nach Ende der Projektlaufzeit.

Ergänzt wurde die experimentelle Arbeit durch eine Recherche weiterer Normungsvorschriften aus dem Bereich DIN EN oder ISO auf die Verwendung von Gefahrstoffen und prioritären Stoffen. Die Ergebnisse der Recherche wurden in Form von Excel-Datenblättern zusammengefasst.

## **2.2 Material und Methoden**

### **2.2.1 Chemikalien und Referenzstandards**

Als Chemikalien wurden ausschließlich solche des Reinheitsgrades "zur Analyse" verwendet. Das verwendete Wasser war membranfiltriertes Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit  $< 0.05 \mu\text{S/cm}$ .

#### **Referenzstandards**

1,70 g Kaliumhydrogenphthalat (KHP, Sigma Aldrich-Chemie GmbH, München) (2 h bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet) wurden in Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ , Fisher Scientific, Loughborough, UK) wurde die Lösung mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Die KHP-Lösung hatte einen theoretischen CSB von 2000 mg/L.

Aus dieser Stammlösung wurden die Analysenlösungen mit Reinstwasser entsprechend verdünnt. Als Referenzlösung nach DIN wurde eine 1:10 verdünnte Lösung mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L verwendet.

Für die Prüfung der Linearität der Methode wurden Lösungen im Konzentrationsbereich von 20 bis 600 mg/L durch Verdünnung der KHP-Stammlösung mit Reinstwasser hergestellt.

Referenzlösungen von Chlorid wurden durch Lösung von NaCl (Merck, Darmstadt) in Wasser in der jeweils benötigten Konzentration hergestellt.

Zur Herstellung von Referenzlösungen von Glycin und Glutaminsäure mit einem theoretischem CSB von 200 mg/L wurden 3,13 g Glycin (Merck KGaA, Darmstadt) bzw. 2,04 g Glutaminsäure (Sigma-Aldrich, GmbH, München) eingewogen und mit Reinstwasser auf 100 mL aufgefüllt.

## 2.2.2 Vorbereitung der Glasgeräte

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Verwendung sehr gut gereinigt werden (absolut staub- und fettfrei). Nach Vorreinigung der Geräte mit Wasser und Spülmittel wurde eine Reinigung mit Wasserstoffperoxid und danach eine Vorbehandlung mit Mn(III)-Reagenz durchgeführt, um sämtliche oxidierbare Verunreinigungen zu entfernen. Danach wurden immer dieselben Geräte verwendet, diese in der Regel nur mit Wasser gespült, mit Reinstwasser nachgespült und anschließend im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet. Sie wurden staubfrei gelagert. Um die Gefäße auch während der Probenbearbeitung staubfrei zu halten, wurden sie soweit als möglich verschlossen oder abgedeckt.

## 2.2.3 Herstellung von Ce (IV)-Reagenz

20,5 g  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Merck KGaA, Darmstadt) wurden in 250 mL Schwefelsäure von 2 mol/L gelöst und danach mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt. Dieses Reagenz mit 0,1 mol Ce(IV)/L wurde für Oxidationsversuche verwendet (siehe 2.2.9).

## 2.2.4 Herstellung von Mn(III)-Reagenzien

### Mn(III)-Reagenz (c= 0,007 mol/L), Varianten D1 bis D4

1,106 g  $\text{KMnO}_4$  wurden in 500 mL Reinstwasser gelöst ( $c = 0,014 \text{ mol/L}$ ). Diese Lösung wurde 2 h unter Rückfluss mit Wasserkühlung gekocht und anschließend über Glaswolle abfiltriert. Die Lösung wurde in Braunglasflaschen im Dunklen gelagert. 34,36 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) wurden in 500 mL Reinstwasser gelöst ( $c = 0,406 \text{ mol/L}$ ). Für die Herstellung von 50 mL Mn(III)-Reagenz der Varianten D 1 bis D 4 wurden je 5 mL der  $\text{MnSO}_4$ -Lösung mit x mL Wasser gemischt. Dazu wurden im Eisbad  $40 - x$  mL Schwefelsäure (siehe Tab. 1) unter Rühren hinzugefügt. Zu der schwefelsauren  $\text{MnSO}_4$ -Lösung wurden jeweils 5 mL  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $c = 0,014 \text{ mol/L}$ ) gegeben. Von diesen Reagenzien wurden mit einem UV/VIS-Spektrophotometer (DR 6000, Hach Lange GmbH, Düsseldorf) Spektren im Bereich von  $\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$  in 10 mm Glasküvetten aufgenommen.

Tab. 1: Volumina an Reinstwasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ , Fisher Scientific, Loughborough, UK), die für die Mn(III)-Reagenzvarianten D1 bis D4 zu 5 mL  $\text{MnSO}_4$  zugegebenen wurden.

| Variante | V ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (mL) | V ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (mL) |
|----------|---------------------------------|------------------------------------|
| D1       | -                               | 40                                 |
| D2       | 5                               | 35                                 |
| D3       | 10                              | 30                                 |
| D4       | 15                              | 25                                 |

### Mn(III)-Reagenz (c= 0,0084 mol/L), Varianten E1 bis E3

1,330 g  $\text{KMnO}_4$  (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) wurden in 500 mL Reinstwasser gelöst ( $c = 0,0168 \text{ mol/L}$ ). Diese Lösung wurde 2 h unter Rückfluss mit Wasserkühlung gekocht und anschließend über Glaswolle abfiltriert, um gebildeten Braunstein abzutrennen. Die Lösung wurde in Braunglasflaschen im Dunklen gelagert. 32,00 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) wurden in 500 mL Reinstwasser gelöst ( $c = 0,378 \text{ mol/L}$ ). Für die Herstellung von 50 mL Mn(III)-Reagenz der Varianten E 1 bis E 3 wurden je 5 mL der  $\text{MnSO}_4$ -Lösung mit x mL Wasser gemischt. Dazu wurden im Eisbad  $40 - x$  mL Schwefelsäure (siehe Tab. 2) unter Rühren hinzugefügt. Zu der schwefelsauren  $\text{MnSO}_4$ -Lösung wurden jeweils 5 mL  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $c = 0,0168 \text{ mol/L}$ ) gegeben.

Tab. 2: Volumina an Reinstwasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ , Fisher Scientific, Loughborough, UK), die für die Mn(III)-Reagenzvarianten E1 bis E3 zu 5 mL  $\text{MnSO}_4$  zugegebenen wurden.

| Variante | V ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (mL) | V ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (mL) |
|----------|---------------------------------|------------------------------------|
| E1       | 16                              | 24                                 |
| E2       | 10                              | 30                                 |
| E3       | 18                              | 22                                 |

### Lagerversuche mit Mn(III)-Reagenz 7 mmol/L und 8,4 mmol/L

Mit Mn(III)-Reagenzien der Konzentration  $0,007 \text{ mol Mn(III)/L}$  und  $0,0084 \text{ mol Mn(III)/L}$  wurden Lagerversuche durchgeführt. Dazu wurde das Reagenz in Braunglasflaschen unter Luft und unter Stickstoff gelagert und in den ersten 14 Tagen an jedem Werktag eine Probe, danach zweimal pro Woche eine Probe entnommen und die Extinktion bei 510 nm in einer 10 mm Glasküvette mit einem UV/VIS-Spektrophotometer (DR 6000, Hach Lange GmbH, Düsseldorf) gemessen. Außerdem wurde eine Mn(III)-Lösung mit  $c = 0,007 \text{ mol/L}$  in denselben Zeitabständen jeweils frisch gestellt und ihre Extinktion bei  $\lambda = 510 \text{ nm}$  gemessen.

### 2.2.5 Herstellung des optimierten Mn(III)-Reagenz

32,00 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) wurden in Wasser gelöst und auf 500 mL aufgefüllt ( $c = 0,378 \text{ mol/L}$ ). 150 mL dieser  $\text{MnSO}_4$ -Lösung wurden mit 480 mL Wasser in einem 2000 mL Weithals-Erlenmeyerkolben verdünnt und mit insgesamt 720 mL Schwefelsäure ( $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ , Fisher Scientific, Loughborough, UK) im Eisbad vorsichtig, anfangs in kleinen Portionen zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten, versetzt. Zur Kontrolle der Konzentration an Schwefelsäure wurde die Dichte der auf  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlten schwefelsauren  $\text{MnSO}_4$ -Lösung mit einem Aräometer bestimmt.

1,330 g  $\text{KMnO}_4$  (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) wurden in Wasser gelöst, auf 500 mL aufgefüllt und 2 h unter Rückfluss gekocht ( $c = 0,0168 \text{ mol/L}$ ). Die auf ca.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung wurde über einen Glastrichter mit Glasfaserrundfilter ( $\varnothing 11 \text{ cm}$ , GF 50, Schleicher & Schüll) in eine 500 mL Braunglasflasche filtriert, um gebildeten Braunstein abzutrennen. Das Filtrat wurde bei Raumtemperatur im Dunklen gelagert.

Zur schwefelsauren  $\text{MnSO}_4$ -Lösung wurden 150 mL  $\text{KMnO}_4$ -Lösung kontinuierlich unter Rühren auf dem Magnetrührer innerhalb von 3 min zugesetzt. Dabei wurde Mangan(III)sulfat unter Komproportionierung aus  $\text{Mn(VII)}$  und  $\text{Mn(II)}$  gebildet.

Die Extinktion der hergestellten  $\text{Mn(III)}$ -Lösungen wurde mit einem UV/VIS-Spektrophotometer (DR 6000, Hach Lange GmbH, Düsseldorf) bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  in einer 10 mm Quarzküvette und bei  $\lambda = 290 \text{ nm}$  in einer 1 mm Quarzküvette gemessen. Die Aufnahme von UV/VIS-Spektren der  $\text{Mn(III)}$ -Reagenzien und der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erfolgte in 10 und 1 mm Quarzküvetten im Bereich von 200 bis 900 nm.

Die Konzentration des Reagenzes wurde durch Titration von 50 mL Reagenz mit Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung bestimmt (siehe 2.2.12).

## **2.2.6 Probennahme und Probenlagerung**

Die Probennahme der Abwasserproben in der Umgebung der TU Braunschweig erfolgte in Zusammenarbeit mit dem jeweiligen Betriebspersonal der Kläranlagen aus den Zuläufen der Kläranlagen hinter Rechen und Sandfang also nach Abtrennung der groben Verunreinigungen oder aus den Abläufen der Kläranlagen in die jeweiligen Vorfluter. Dabei wurden in der Regel 2 L Stichproben mit einem Schöpfbecher genommen. Bei der Kläranlage Cremlingen wurden und 24 h Mischproben zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden bei Analyse innerhalb von 24 h in einem Kühlschrank bei  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  im Dunklen gelagert. Ansonsten wurden die Proben bei  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  eingefroren, insbesondere die Proben, die uns von der EmscherG zur Verfügung gestellt wurden.

## **2.2.7 Vorversuche zur Chlorideliminierung**

### **Chlorideliminierung mit $\text{Sn(IV)}$ -Reagenz**

Es wurde eine  $\text{Sn(IV)}$ sulfat-Schwefelsäure nach DIN 38405-09 (2011) Anhang A5 für die photometrische Bestimmung von Nitrat, für Chloridgehalte unter  $7000 \text{ mg/L}$  hergestellt. 10 mL KHP-Standardlösung mit einem theoretischen CSB von  $200 \text{ mg/L}$  und einem Chloridgehalt von  $1000 \text{ mg/L}$  wurden mit  $18,5 \text{ mL}$  Reinstwasser in ein Aufschlussgefäß pipettiert, um ein Wasservolumen von insgesamt  $28,5 \text{ mL}$  zu erzeugen. Dies war erforderlich, um die

Schwefelsäurekonzentration für den anschließenden Aufschluss mit Cr(VI) auf die Konzentration nach DIN 38409-41 (1980) einzustellen. Zu dieser Wasserprobe wurden danach unter Köhlen 20 mL der Sn(VI)sulfat-Schwefelsäure zugesetzt. Anschließend wurden weitere 11,5 mL konzentrierte Schwefelsäure ( $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ ) unter Köhlen zugegeben. Für die Oxidation wurden dann 10 mL 0,02 mol  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{L}$  hinzugefügt. Diese Mischung wurde für 2 h in der CSB-Aufschlussapparatur (Behrotest TRS 200, Behr, Düsseldorf) bei 148 °C unter Rückfluss mit Luftkühler erhitzt. Das nicht umgesetzte Cr(VI) wurde nach DIN 38409-41 (1980) maßanalytisch bestimmt.

#### **Chlorideliminierung mit $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ nach Geerdink et al.**

Angelehnt an die Methode nach Geerdink et al. (2009) wurden je 20 mL Standardlösung KHP, Glycin bzw. Glutaminsäure mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L und einem Chloridgehalt von 1000 mg/L mit 30 mL  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (20 g/L) in konzentrierter Schwefelsäure ( $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ ) und 10 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,06 mol/L) versetzt und für 2h bei 148 °C in der CSB-Aufschlussapparatur (Behrotest TRS 200, Behr, Düsseldorf) unter Rückfluss mit Luftkühler erhitzt. Das nicht umgesetzte Cr(VI) wurde nach DIN 38409-41 (1980) maßanalytisch bestimmt.

#### **Chlorideliminierung mit $\text{AgNO}_3$ nach Ballinger et al.**

Eine kommunale Abwasserprobe mit einem CSB von 624 mg/L wurde 1:4 mit Reinstwasser verdünnt und durch Zugabe von NaCl auf einen Chloridgehalt von 1000 mg/L aufgesalzen. Zu 20 mL dieser Probe wurden nach Ballinger et al. (1982) je 2 mL  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (250 g/L, Carl Roth, Karlsruhe) gegeben. Nach 15 min Wartezeit wurden 10 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung (0,02 mol/L) und unter Kühlung 30 mL konzentrierte Schwefelsäure ( $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ ) hinzugegeben. Die Mischung wurde für 2h bei 148 °C in der CSB-Aufschlussapparatur (Behrotest TRS 200, Behr, Düsseldorf) unter Rückfluss mit Luftkühler erhitzt. Das nicht umgesetzte Cr(VI) wurde nach DIN 38409-41 (1980) maßanalytisch bestimmt.

### **2.2.8 Probenaufbereitung zur Chlorideliminierung mit dem optimierten Verfahren**

Die zu untersuchende wässrige Probe wurde erforderlichenfalls mit dem Laborblender bei 9.500-13.000 U/min für 3 min homogenisiert. Im Falle von anscheinend ungetrübten Proben wurde mit Hilfe eines Laserpointers geprüft, ob sie kolloide Bestandteile enthält. Dazu wurde eine Teilmenge von ca. 25 mL in ein 50 mL Becherglas gefüllt und mit einem Laserpointer durchstrahlt. Wenn der Weg des Lichtstrahls durch die Flüssigkeit von schräg vorne sichtbar ist (Tyndall Effekt), und nicht nur ein Lichtpunkt an der Ein- und Austrittsstelle auftritt, liegen

kolloide Inhaltstoffe vor. Dann wurde eine Koagulation dieser Kolloide mittels Zugabe von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  vor der  $\text{AgCl}$ -Fällung durchgeführt.

Falls der erwartete CSB über dem Anwendungsbereich der Probe lag, wurde die Probe mit Reinstwasser unter Verwendung eines Messzylinders aus Glas verdünnt. Bei sehr hohem Chloridgehalt  $> 2000 \text{ mg/L}$  und gleichzeitig ausreichend hohem CSB wurde die Probe ebenfalls verdünnt.

Verdünnte Proben, die suspendierte Partikel enthielten, wurden während der Entnahme der Analysenprobe mit einem Magnetrührer bei  $500 \text{ U/min}$  gerührt. Je  $10,00 \text{ mL}$  Analysenprobe wurden in ein Reagenzglas pipettiert.

### **Schritt 1 - Filtration für Proben mit partikulären und kolloiden Bestandteilen**

Dieser Schritt erfolgte mit allen Wasserproben, die **partikuläre** und kolloide **Bestandteile** enthalten.

Zu der Analysenprobe im Reagenzglas wurde  $1 \text{ mL}$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung ( $0,1 \text{ mol/L}$ ) gegeben und mit Hilfe eines Reagenzglasschüttlers (Vortex, Scientific Industries Inc., Bohemia New York, USA) unter die Probe gemischt. Da die  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung sauer ist, fiel bei einigen Abwasserproben kein  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus. In diesem Fall wurden 1-2 Tropfen  $\text{NaOH}$  ( $11 \text{ mol/L}$ ) hinzugegeben, bis  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Niederschlag auftrat. Das Löslichkeitsminimum des amphoteren  $\text{Al}(\text{OH})_3$  liegt bei  $\text{pH } 7-7,5$ .

Nach Zusammenballung des Niederschlags wurde die Analysenprobe mit Hilfe eines PFA-Filterhalters ( $25 \text{ mm}$  Durchmesser, AHF-Analysentechnik GmbH, Tübingen) mit Glasfaserfilter (ohne Bindemittel,  $25 \text{ mm}$  Durchmesser, Hahnemühle GF 50 025, Dassel) und einer Vakuumpumpe (Chromabond, Macherey & Nagel, Düren) in ein zweites Reagenzglas abfiltriert (Abb. 2). Die Analysenprobe wurde zunächst ohne Unterdruck auf den Filter gegeben. Dann wurde die Vakuumpumpe kurz angeschaltet, bis die Probe zügig durch den Filter lief. Danach wurde die Pumpe sofort wieder abgestellt, um eventuelle Verluste von flüchtigen Inhaltsstoffen zu minimieren. Nach der Filtration wurde das Reagenzglas mit dem Filtrat zur weiteren Bearbeitung zur Seite gestellt. Die Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens durch Zugabe von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung um  $1 \text{ mL}$  wurde rechnerisch berücksichtigt (2.2.12).

Danach wurde ein neues Auffanggefäß (Reagenzglas) unter den Filter gestellt und eventuell noch vorhandene Niederschlagsreste der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung mit  $1 \text{ mL}$  Wasser auf den Filter überführt, um die  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung möglichst quantitativ zu erfassen. Filterhalter und Filter wurden anschließend noch zweimal mit je  $1 \text{ mL}$  Wasser nachgespült. Das Filtrat vom Spülen wurde verworfen.

Der Filter mit dem Rückstand aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und den mitgefällten Inhaltsstoffen der Probe wurde mit der Pinzette aus dem Filterhalter entnommen und in ein vorbereitetes Aufschlussgefäß mit 50 mL Mn(III)-Reagenz und 5 mL Wasser überführt (siehe Schritt 2).

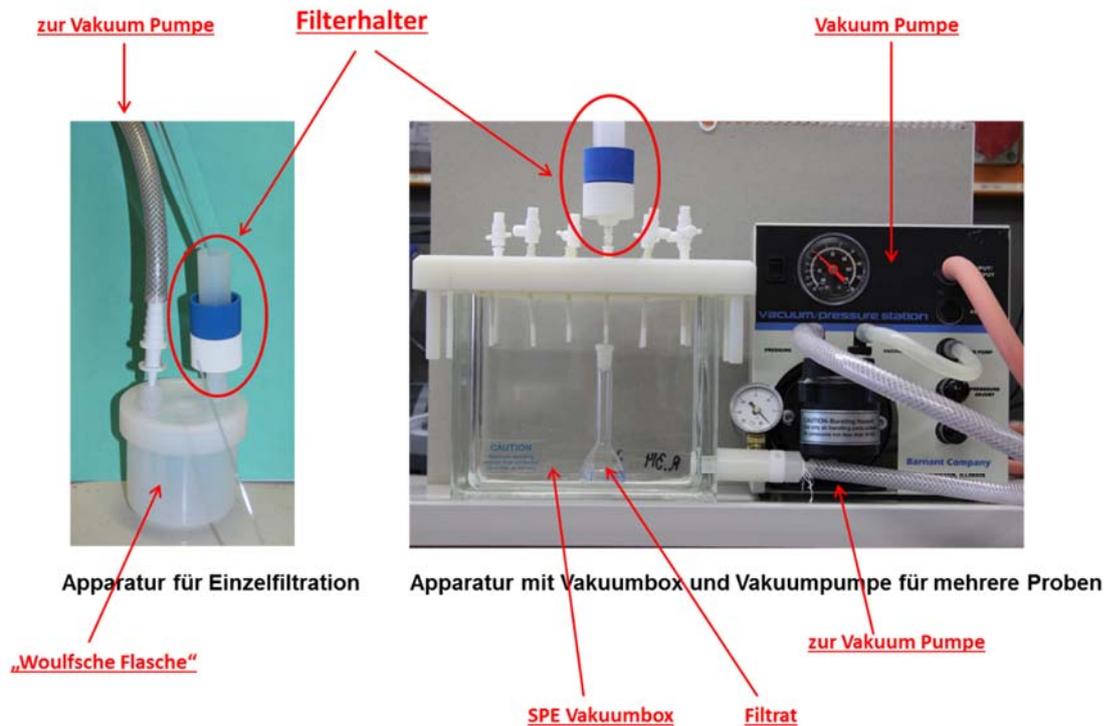


Abb. 2: Filtrationsapparatur mit PFA Filterhalter, Vakuumbbox und Vakuumpumpe

### Schritt 2 - Entfernung der Chlorid-Ionen durch Fällung mit $\text{AgNO}_3$

10 mL klare Originalprobe (Aufarbeitung ohne Schritt 1 unter 2.4) oder das Filtrat der durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Hydroxidfällung vorgeklärten Probe wurden im Reagenzglas durch Zugabe von 1-2 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ) auf pH 1 angesäuert. Bei Proben mit Chloridgehalten  $\leq 1000 \text{ mg Cl/L}$  wurde 1,00 mL  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (0,60 mol/L, Aufbewahrung in Braunglasflasche, Carl Roth, Karlsruhe) hinzugegeben und mit dem Reagenzglasschüttler durchmischt. Bei Gehalten von 1000 bis 2000 mg Cl/L wurden 2,00 mL  $\text{AgNO}_3$ -Lösung hinzugegeben. Die Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens durch Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung um 1 oder 2 mL wurde rechnerisch berücksichtigt (siehe 2.2.13). Um die Zusammenballung des  $\text{AgCl}$ -Niederschlags und damit die Filtrierbarkeit zu verbessern, wurde die Probe für 10 bis 30 min stehen gelassen.

Nach Zusammenballung des Niederschlags wurde die Analysenprobe mit Hilfe des PFA-Filterhalters mit Glasfaserfilter und Vakuumpumpe in ein weiteres Reagenzglas abfiltriert. Die Filtration erfolgte wie unter Schritt 1 beschrieben. Der Filtrerrückstand mit dem  $\text{AgCl}$ -

Niederschlag wurde nicht gespült, sondern verworfen (Ausnahme: exemplarische Untersuchung des CSB bei Nichtabtrennung von AgCl-Niederschlag).

Ein 5 mL Aliquot des Filtrats wurde für die Oxidation mit Mn(III)-Reagenz verwendet.

### **2.2.9 Versuche zur Oxidation mit Ce(IV)**

Für die Oxidationsversuche mit Ce(IV) wurden in ein Aufschlussgefäß je 20 mL Reagenz mit 0,1 mol Ce(IV)/L (siehe 2.2.3) zu 40 mL KHP-Standard (200 mg CSB/L) bzw. für die Blindprobe zu 40 mL Reinstwasser gegeben und im Eisbad vorsichtig mit 30 mL konzentrierter Schwefelsäure ( $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ , Fisher Scientific, Loughborough, UK) versetzt. Alternativ wurden 30 mL konzentrierte Schwefelsäure mit 0,032 mol  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{L}$  (Schwefelsäure nach DIN 38409-41, 1980) zugesetzt. Die Ansätze wurden jeweils für 2 h unter Rückfluss in einer CSB-Aufschlussapparatur (Behrotest TRS 200, Behr, Düsseldorf) mit Luftkühler gekocht. Der Verbrauch an Ce(IV) bei der Oxidation von KHP wurde durch Maßanalyse mit 0,12 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (Grüssing GmbH, Filsum) nach DIN 38409-41 (1980) bestimmt.

### **2.2.10 Versuche zur Oxidation mit Mn(III)**

Der Verbrauch an Mn(III) bei der Oxidation von KHP in den folgenden Versuchen wurde jeweils durch Maßanalyse mit 0,012 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (Grüssing GmbH, Filsum) und Ferroin Indikator (Merck KGaA, Darmstadt) bestimmt (siehe 2.2.12).

### **Oxidation mit den Mn(III)-Reagenzvarianten D1 bis D4 und E1 bis E3**

Jeweils 5 mL Probe (KHP-Standardlösung, theoretischer CSB 200 mg/L) bzw. 5 mL Reinstwasser (Blindwert) wurden in ein Aufschlussgefäß pipettiert und mit je 50 mL Reagenz versetzt. Die Ansätze wurden jeweils für 2 h unter Rückfluss in einer CSB-Aufschlussapparatur (Behrotest TRS 200, Behr, Düsseldorf) mit Luftkühler gekocht.

### **Versuche zur Optimierung Oxidation mit den Mn(III)-Reagenzvariante E1**

#### **a) Variation der Aufschlusszeit und der Aufschlusstemperatur**

Mit der Reagenzvariante E1 wurde alternativ die Aufschlusszeit auf 4 h verlängert und das Verhältnis von Reagenz zu Probe auf 1:20 erhöht, indem das Probenvolumen auf 2,5 mL reduziert wurde. Weiterhin wurden je 2 Proben von 5 mL KHP-Standardlösung (theoretischer CSB 200 mg/L) und 2 Blindwerte (5 mL Reinstwasser) mit je 50 mL Mn(III)-Reagenz E1 in der

Mikrowelle (Synthos 3000, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) unter Verwendung eines Thermofühlers bei definierten Temperaturen von 134 °C und 154 °C aufgeschlossen.

### **b) Versuche mit Katalysatoren**

Weiterhin wurden Versuche unter Zusatz von Katalysatoren durchgeführt. Dazu wurden in einer Versuchsreihe jeweils 3 Proben mit je 5 mL KHP-Standardlösung (theoretischer CSB 200 mg/L) mit je einer Spatelspitze TiO<sub>2</sub> versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Parallel dazu wurden drei Proben nur mit KHP-Standardlösung und drei Blindwerte (5 ml Reinstwasser) mit 50 mL Mn(III)-Reagenz aufgeschlossen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden je 6 Proben von 5 mL KHP-Standardlösung (theoretischer CSB 200 mg/L) mit einer Kjeldahl-Tablette (Missouri Katalysator, Carl Roth GmbH, Karlsruhe) versetzt und unter Zugabe von 50 mL Mn(III)-Reagenz E1 unter Rückfluss erhitzt. Parallel dazu wurden drei Proben nur mit KHP-Standardlösung und drei Blindwerte (5 ml Reinstwasser) mit 50 mL Mn(III)-Reagenz aufgeschlossen. Außerdem wurde die gleiche Versuchsreihe unter Zusatz von jeweils 15 mg CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) anstelle einer Kjeldahl-Tablette durchgeführt.

### **Versuch zur Zersetzung von KMnO<sub>4</sub> mit Schwefelsäure**

Analog zur Herstellung des Mn(III)-Reagenzes E1 (siehe 2.2.4) wurden 5 mL der KMnO<sub>4</sub>-Lösung (c = 0,0168 mol/L) mit jeweils 16 mL Reinstwasser und 24 mL Schwefelsäure (ρ = 1,83 g/mL) versetzt, anstelle von 5 mL MnSO<sub>4</sub>-Lösung wurden jedoch weitere 5 mL Reinstwasser hinzugegeben. Diese Mischung wurde wie das Mn(III)-Reagenz für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung wurde das UV/VIS-Spektrum im Bereich von λ = 200 - 900 nm mit einem Spektrophotometer (DR 6000, Hach Lange GmbH, Düsseldorf) in 1 mm Quarzküvetten aufgenommen. Parallel hierzu wurden jeweils die Spektren einer MnSO<sub>4</sub>-Lösung und einer KMnO<sub>4</sub>-Lösung, die jeweils durch Zugabe von 45 mL Reinstwasser zu 5 mL der jeweiligen Lösung auf die Konzentration wie im Mn(III)-Reagenz verdünnt wurden, sowie des Mn(III)-Reagenzes E1 aufgenommen.

## Versuche zum Einfluss der Heizblockposition auf die Oxidation mit Mn(III)

In einer Versuchsserie wurden die 12 Plätze der Aufschlussapparatur (Behrotest TRS 200, Behr, Düsseldorf) mit Blindproben (5 mL Reinstwasser), welche jeweils mit 50 mL Mn(III)-Reagenz E1 versetzt wurden, bestückt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. In einer weiteren Versuchsserie wurden 9 Plätze der Aufschlussapparatur mit KHP-Proben (5 mL, theoretischer CSB von 200 mg/L), welche jeweils mit 50 mL Mn(III)-Reagenz E1 versetzt wurden, bestückt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Drei Plätze wurden mit Blindwerten bestückt.

Der Verbrauch an Mn(III) bei der Oxidation von KHP in den folgenden Versuchen wurde jeweils durch Maßanalyse mit 0,012 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (Grüssing GmbH, Filsum) und Ferroin Indikator (Merck KGaA, Darmstadt) durchgeführt (siehe 2.2.12).

## Untersuchungen zu CSB-Verlusten bei der Oxidation mit Mn(III)

### a) Nachoxidation mit Cr(VI)

Je zwei Proben von 5 mL KHP-Standardlösung (theoret. CSB 200 mg/L) und zwei Blindwerte (5 mL Reinstwasser) wurden mit 50 mL Mn(III)-Reagenz E1 für 2 h unter Rückfluss in der CSB Aufschlussapparatur oxidiert. Parallel hierzu wurde je eine Probe von 5 mL KHP-Standardlösung und ein Blindwert mit 10 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,02 mol/L) und 50 mL Schwefelsäure ( $\rho = 1,83$  g/mL) auch für 2 h unter Rückfluss oxidiert (Abb. 3).

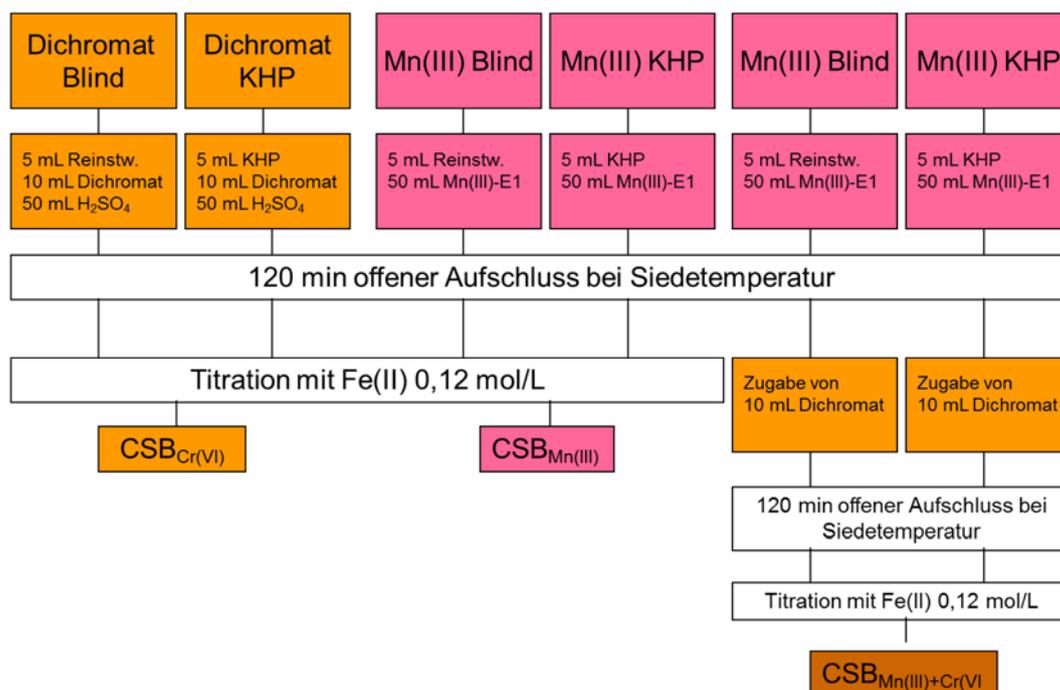


Abb. 3: Versuchsdesign zur Untersuchung der Verluste bei der Oxidation mit Mn(III) durch Nachoxidation mit Cr(VI).

Je einer Probe und einem Blindwert der mit Mn(III) oxidierten KHP-Lösungen wurde nach dem Abkühlen 10 mL  $K_2Cr_2O_7$  (0,02 mol/L) zugesetzt und danach erneut für 2 h in der Aufschlussapparatur unter Rückfluss erhitzt (Abb.3).

Der Verbrauch an Mn(III) bzw. Cr(VI) bei den Aufschlüssen von KHP und der Blindwerte wurde jeweils durch Maßanalyse mit 0,12 mol/L  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  (Grüssing GmbH, Filsum) und Ferroin Indikator (Merck KGaA, Darmstadt) nach DIN 38409-41 (1980) bestimmt.

Die gleiche Versuchsserie wurde noch einmal wiederholt unter Zusatz von jeweils 1 mL KHP-Standardlösung ((theoretischer CSB 200 mg/L) zu einer, der vorab mit Mn(III) oxidierten, KHP-Standardlösungen bzw. von 1 mL Reinstwasser zu einem, der mit Mn(III) oxidierten, Blindwerte (Abb. 4).

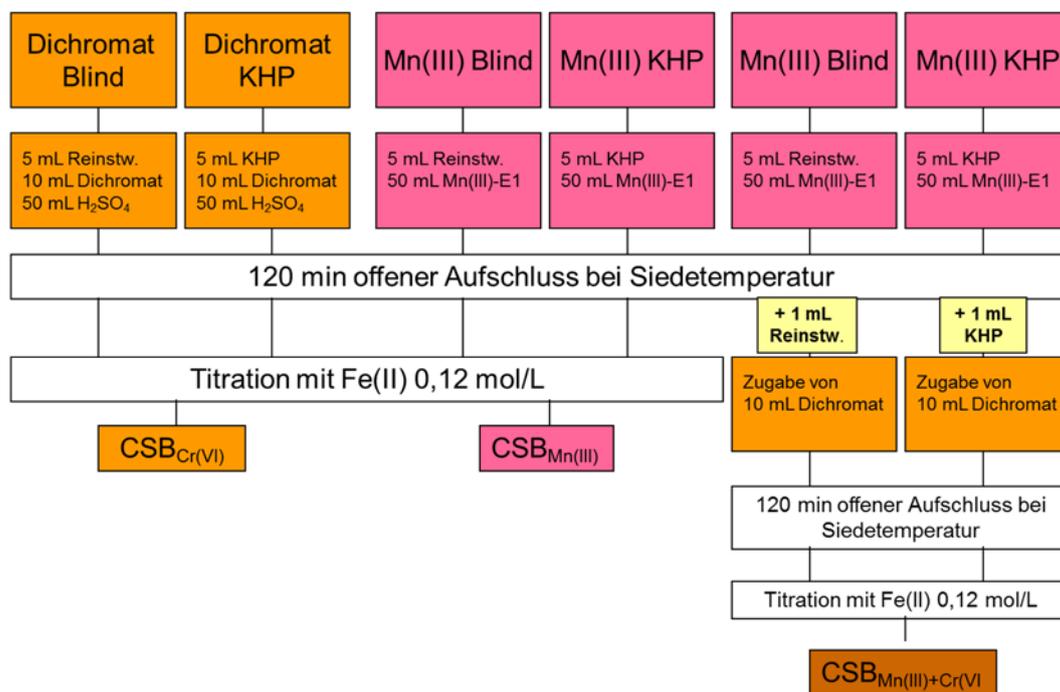


Abb. 4: Versuchsdesign zum Nachweis, dass die Nachoxidation mit Cr(VI) nicht oxidierte Anteile an organischer Substanz erfassen kann.

## b) Detektion von CO mit Tollens Reagenz

Für die Herstellung von Tollens Reagenz zur Detektion von CO wurde eine Lösung von 0,1 mol/L  $AgNO_3$  in Wasser mit 25% Ammoniaklösung (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) versetzt, bis sich der gebildete Niederschlag wieder aufgelöst hatte.

Für die Oxidation eines im Vergleich zum Probevolumen der CSB-Aufschlussapparatur zehnfach größeren Probevolumens (50 mL) mit 500 mL an Mn(III)-Reagenz E1 wurde ein 1000 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler verwendet. Zum Auffangen von potentiell

frei werdendem CO-Gas wurde der Rückflusskühler mit drei in Reihe geschalteten Intensivwaschflaschen (ca. 20 mL Volumen) versehen. Zum Austreiben von Gasen aus dem Reaktionsansatz wurde der Kolben mit einem Gaseinleitungsrohr versehen und während der Erhitzung mit Stickstoff gespült. Zum Erhitzen wurde ein Heizpilz verwendet. In zwei der Intensivwaschflaschen wurde zur Detektion von CO je 10 mL Tollens-Reagenz gefüllt (Abb. 5). Das Reagenz verfärbte sich bei Reaktion mit CO durch die Bildung von elementarem Silber bräunlich. Zur Bestimmung der Detektionsgrenze des Tollens-Reagenz wurden Volumina von 2, 4, 6, 8 und 10 mL Ameisensäure (1 mL Ameisensäure = 0,8 mg C) mit einer Spritze durch ein Septum in eine Schwefelsäurelösung aus 240 mL konzentrierter Schwefelsäure ( $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$ ) und 260 mL Reinstwasser gegeben und zum Sieden erhitzt. Dabei wurde eine Detektionsgrenze von 8 mg C/Ansatz ermittelt.

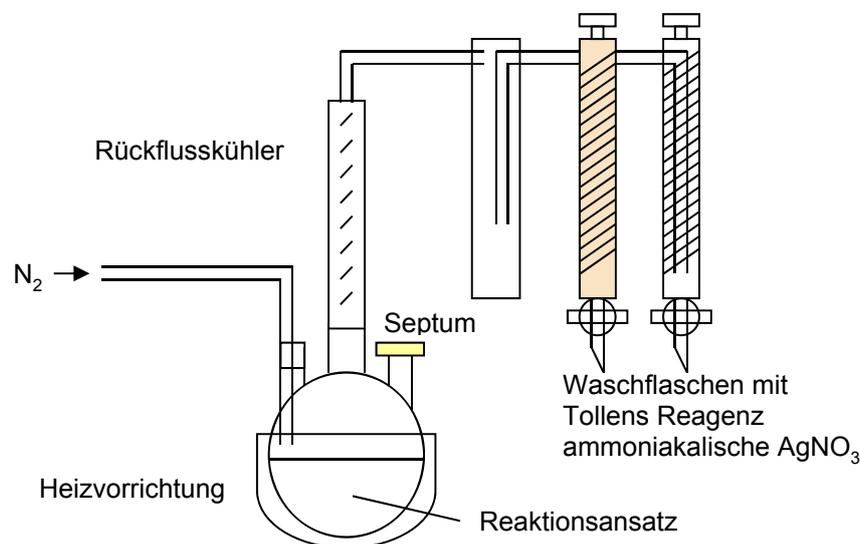


Abb. 5: Versuchsaufbau zur Detektion von CO mit Tollens-Reagenz bei der Oxidation mit Mn(III).

Zur Untersuchung, ob sich bei der Oxidation mit Mn(III)-Reagenz E1 Verluste durch Ausgasen von CO bilden, wurden dreimal hintereinander jeweils 50 mL Probelösung von Ameisensäure (1,41 mL/L mit einem theoretischem CSB von 600 mg/L bzw. 449 mg C/L) mit 500 mL Mn(III)-Reagenz oxidiert und die Ansätze dabei mit Stickstoff gespült. 20% Verlust an C als CO entsprach dabei 4,5 mg C/Reaktionsansatz. Da diese Menge unter der Nachweisgrenze lag, wurde das Tollens-Reagenz von Ansatz zu Ansatz nicht gewechselt, um die gebildeten Gase der drei Ansätze kumulativ aufzufangen.

Das gleiche Experiment wurde mit jeweils 50 mL KHP-Standardlösung (theoretischer CSB 600 mg/L) durchgeführt. Der Verbrauch an Mn(III) bei der Oxidation der Probelösungen wurde durch Maßanalyse mit 0,012 mol/L  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  (Grüssing GmbH, Filsum) und Ferroin Indikator (Merck KGaA, Darmstadt) bestimmt (siehe 2.2.12).

### 2.2.11 Oxidation mit Mn(III)-Reagenz nach optimiertem Verfahren

Je 50,00 mL Mn(III)-Reagenz wurden mit einem Dispenser oder einer Vollpipette in die benötigte Anzahl an 150 mL Aufschlussgefäßen (wie bei der DIN 38409-41, 1980) mit jeweils einem Magnetrührkern (durch Auskochen in Mn(III)-Reagenz gereinigt) gegeben.

Für Leer-(Blind-)werte wurden je 5,00 mL Wasser mit einer Vollpipette unter Rühren auf einem Magnetrührer zum Reagenz gegeben. Zur Oxidation der Filtrerrückstände aus 2.2.8 Schritt 1 wurden die beladenen Filter direkt nach der Filtration mit einer Pinzette in vorbereitete Gläser mit 50,00 mL Mn(III)-Reagenz gegeben. Es wurden 5,00 mL Wasser unter Rühren mit einer Vollpipette hinzugegeben. Dies war erforderlich, um bei der Oxidation der Filtrerrückstände jeweils die gleiche Reagenzkonzentration einzustellen, wie bei der Oxidation von 5 mL Filtrat.

Von den Filtraten der Analysenproben wurden unter Rühren Aliquote von 5,00 mL zu jeweils 50 mL Reagenz gegeben.

Nach Aufsetzen eines Luftkühlers mit Teflonmanschette wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 15 min zum Sieden erhitzt und weitere 120 min schwach am Sieden gehalten. Die Temperatur des Gemisches betrug  $135\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ . Das offene Ende des Rückflusskühlers wurde mit kleinen Bechergläsern abgedeckt, um den Eintrag von Verunreinigungen zu vermeiden.

### 2.2.12 Titration mit Ammoniumeisen(II)-sulfat

Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches in einem Eisbad auf Raumtemperatur wurden 4 Tropfen Ferroin-Indikator (Merck KGaA, Darmstadt) hinzugefügt.

Anschließend wurde das nicht umgesetzte Mn(III) mit Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung (0,012 mol/L; 1:10 Verdünnung von 0,12 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , Grüssing GmbH, Filsum) unter Rühren titriert, bis der Indikator von violett über blassblau nach rot-orange umschlug (Abb. 6). Gegen Ende der Titration wurde die Maßlösung nur sehr langsam zugegeben.



Abb. 6: Indikatorumschlag bei der Titration des nicht verbrauchten Mn(III)-Reagenzes

Die Konzentration der Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung wurde täglich vor Gebrauch bestimmt, da sie durch Oxidation mit Luftsauerstoff kontinuierlich abnahm. Zu Beginn der Methodenentwicklung wurden 10 mL  $K_2Cr_2O_7$  (0,002 mol/L) zur Titerbestimmung verwendet, da es die Urtitersubstanz für  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ -Lösung ist.

Zur Vermeidung der Verwendung von Cr(VI) wurde später eine indirekte Titration zur Titerbestimmung verwendet. Dazu wurden 100 mL der  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ -Lösung (0,012 mol/L) in einen 300 mL Erlenmeyerkolben gegeben und unter Rühren vorsichtig mit ca. 30 mL Schwefelsäure ( $\rho = 1.84$  g/mL) versetzt. Diesem Gemisch wurde anschließend 10 mL Phosphorsäure (85% p.a., 1:1 verdünnt) zugegeben. Zur Titration wurde die 0,0168 mol/L  $KMnO_4$ -Lösung verwendet, deren Titer zuvor mit Natriumoxalat-Lösung als Urtitersubstanz bestimmt wurde.

Die Titration der  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ -Lösung mit der zuvor eingestellten 0,0168 M  $KMnO_4$ -Lösung erfolgte langsam, bis eine schwache Rosafärbung auftrat, die etwa 30 s beständig war.

Die Konzentration der Lösung wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$c_{(FeII)} \text{ (mol/L)} = \frac{V_{KMnO_4} \cdot c_{KMnO_4} \cdot f}{V_T}$$

- $V_{KMnO_4}$  : Volumen der bei der Titration verbrauchten 0,02 M  $KMnO_4$ -Lösung  
 $V_T$  : Volumen der bei der Titration vorgelegten 0,012 M Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (hier 100 mL)  
 $c_{KMnO_4}$ : Konzentration der Kaliumpermanganat-Lösung (hier  $c_{KMnO_4} = 0,02$  mol/L)  
 f: Äquivalenzfaktor (hier  $f = 5$ )

### 2.2.13 CSB Berechnung bei der Mn(III)-Methode

Der CSB einer wässrigen Probe wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$CSB_{ges} \text{ (mg/L)} = CSB_{FR} + CSB_{FI}$$

$$CSB_{FR} = \frac{c_{(FeII)} \cdot f}{V_P} \cdot (V_B - V_E) \cdot F$$

$$CSB_{FI} = \frac{c_{(FeII)} \cdot f}{V_P} \cdot (V_B - V_E) \cdot \frac{V_P}{V_A} \cdot \frac{V_P + V_{Al} + V_{Ag}}{V_P} \cdot F$$

- CSB<sub>ges.</sub>: CSB gesamt der Probe
- CSB<sub>FR</sub>: CSB des Filtrerrückstandes, wenn Probenvorbereitung nach 2.3.1 erfolgte.
- CSB<sub>FI</sub>: CSB des Filtrats, wenn Probenvorbereitung nach 2.3.2 erfolgte.
- C<sub>(FeII)</sub>: Konzentration der Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mol/L (siehe 2.6)
- f: Äquivalenzfaktor (hier  $f = 8000 \text{ mg/mol}$ ,  $f = \frac{M(O_2) \text{ g} \cdot 1000 \text{ mg}}{4 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}}$ )
- V<sub>P</sub>: Probenvolumen für die Probenvorbereitung (hier V<sub>P</sub> = 10 mL siehe 2.3)
- V<sub>B</sub>: Volumen der von der Leer-(Blind)-Probe verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (siehe 2.4)
- V<sub>E</sub>: Volumen der vom aufgeschlossenen Aliquot des Filtrats bzw. Filtrerrückstands verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (siehe 2.5)
- V<sub>A</sub>: Volumen des aufgeschlossenen Aliquots des Filtrats (hier V<sub>A</sub> = 5 mL siehe 2.4)
- F: Verdünnungsfaktor der Wasserprobe
- V<sub>Al</sub>: Volumen der zudosierten Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lösung in mL (hier V<sub>Al</sub> = 1)
- V<sub>Ag</sub>: Volumen der zudosierten AgNO<sub>3</sub>-Lösung in mL (hier V<sub>Ag</sub> = 1 oder 2)

#### 2.2.14 Referenzmethode – DIN 38409-41

Während der Methodenentwicklung wurde der CSB einzelner Fraktionen der getesteten Verfahren bzw. Verfahrensschritte zur Chlorideliminierung mit der DIN 38409-41 (1980) bestimmt. Die Ergebnisse von Oxidationsversuchen mit getesteten Reagenzien und mit der optimierten Mn(III)-Methode wurden mit den Ergebnissen nach DIN 38409-41 verglichen. Dazu wurden Standardlösungen, Abwasserproben (mit und ohne Verdünnung abhängig vom Konzentrationsbereich) und einzelne Fraktionen nach Probenvorbehandlung (Filtrerrückstände, Filtrate) mit Cr(VI) mit Zusatz von HgSO<sub>4</sub> und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsprechend der Norm oxidiert und mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (0,12 mol/L) titriert. Wenn die Effizienz der Chlorideliminierung getestet werden sollte, wurde die Oxidation ohne Zugabe von HgSO<sub>4</sub> durchgeführt.

### **2.2.15 Recherche in Normungsvorschriften auf Gefahrstoffe und prioritäre Stoffe**

DIN/EN- und ISO-Normen wurden in der Perinorm Datenbank (Perinorm 2017) auf chemische Methoden durchsucht, die Stoffe, die nach WRRL (EU 2008) als prioritärer Stoff oder nach REACH Annex XIV (REACH 2006) als zulassungspflichtiger Stoff eingestuft sind, verwenden. Die Auswahl der Stoffe für die Recherche wurde anhand der Stoffliste der 33 prioritären Stoffe nach WRRL (EU 2008) und das ECHA-Verzeichnis (ECHA 2017) der zulassungspflichtigen Stoffe (<http://echa.europa.eu/de/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list>) getroffen. Zunächst wurden mit der Suchfunktion auf der Internet-Seite der DIN (2017) ([www.din.de](http://www.din.de)) die Normen gesucht, in denen die Stoffe dieser Listen vorkommen. In der Perinorm Datenbank wurden dann die entsprechenden Normen aus den Bereichen Wasser-, Boden- und Luftbeschaffenheit herausgefiltert und die entsprechenden Informationen über die Verwendung der Stoff aus den Normen in Excel-Datenblättern zusammengefasst. Für die toxikologische Charakterisierung der Stoffe wurden Informationen über Chemikalien aus der ECHA Datenbank (<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>) verwendet. Weiterhin wurde eine Recherche im Internet über die Suchmaschine Google-Scholar (<https://scholar.google.com>) und die Literaturdatenbank SciFinder® (American Chemical Society, 2017) zur Anzahl der Suchergebnisse der herausgefilterten Normen durchgeführt.

## **3 Projektergebnisse**

### **3.1 Alternative Chlorideliminierung**

Um auf den Einsatz von  $\text{HgSO}_4$  zur Beseitigung der Chloridinterferenz verzichten zu können, wurden verschiedene Methoden, die sich nicht bereits im Rahmen von Projektvorarbeiten als ungeeignet herausgestellt hatten (z.B. Anionenaustauscher), zunächst mit dem Projektbeirat diskutiert und die, die zielführend erschienen, auf Eignung getestet und optimiert.

#### **3.1.1 Mitoxidation des Chlorids (Differenzmethode)**

Die Mitoxidation von Chlorid bei der CSB-Bestimmung und anschließende rechnerische Subtraktion des Chlorid-CSB vom Gesamt-CSB (Differenzmethode) wurde u.a. von Saral und Gancaloglu (2008) für die Korrektur von CSB-Gehalten bei Abwasserproben mit hohem Chlorid-Gehalten im Bereich von 500-14.000 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  verwendet, wohingegen Dobbs und Williams (1963) bereits berichtet hatten, dass der Chlorid-CSB durch Aminoverbindungen im Abwasser, die das gebildete Chlor wieder zu Chlorid reduzieren, nicht reproduzierbar erhöht wird (Chloramin Zyklus). Saral und Gancaloglu (2008) berichteten in ihrer Arbeit den Einfluss N-haltiger Verbindungen nicht. Ihre Ergebnisse wiesen aber prozentuale Fehler im Bereich von -8,95% bis 12,32% auf, die sich eventuell auf den Einfluss von N-haltigen Verbindungen zurückführen lassen. In eigenen Vorarbeiten zum Projekt zeigte sich der Einfluss von N-haltigen Verbindungen bei der exemplarischen Oxidation einer Standardlösung der Aminosäure Glycin mit  $\text{Cr(VI)}$  (ohne Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L mit und ohne Zusatz von Chlorid deutlich. Der gemessene Gesamt-CSB der chloridhaltigen Glycinlösung lag 31% höher, als theoretisch zu erwarten war. Nach Diskussion dieser Befunde mit dem Projektbeirat wurde eine Testung dieses Verfahrens mit Realproben nicht weiter verfolgt.

#### **3.1.2 Oxidation des Chlorids mit $\text{Bi(V)}$**

Geplante Versuche zur Adaptation des von der Firma Hach entwickelten Mikro-Verfahrens zur Entfernung von  $\text{Cl}^-$  durch Oxidation mit  $\text{Bi(V)}$  und Entfernung des freiwerdenden Chlorgases im Vakuum (Patent US 005683914A, 1995) auf größere Probenvolumina wurden nicht weiter verfolgt. Die Gründe waren folgende: Die für das Mikro-Verfahren benötigte spezielle Vakuumapparatur wird bei der deutschen Tochter der US Firma Hach nicht mehr vertrieben. Laut Auskunft der Firma wird das Verfahren auch in den USA kaum noch verwendet, da behördlicherseits ebenfalls das Dichromat-Verfahren gefordert wird. Daher hat Hach die Produktion der Vakuumapparatur eingestellt und diese konnte nicht - wie ursprünglich geplant - käuflich erworben werden. Darüber hinaus wurden im Projektverlauf mit der  $\text{AgCl}$ -Fällung

(siehe 3.1.5) in der Zwischenzeit sehr gute Ergebnisse erzielt, so dass das alternative Hach-Verfahren nicht mehr benötigt wurde.

### 3.1.3 Komplexierung von Chlorid mit Sn(IV)

Im Rahmen der spectrophotometrischen Bestimmung von Nitrat durch Reaktion mit p-Fluorphenol nach DIN 38405-9 Anhang A (2011) wird Sn(IV) zur Eliminierung von Störungen durch  $\text{Cl}^-$  ab Konzentrationen von 20 mg/L eingesetzt. Die Oxidation einer  $\text{Cl}^-$ -Lösung (theoretischer CSB von 226 mg/L) mit Cr(VI) ergab, trotz des Zusatzes des Sn(IV)-Reagenz, einen CSB von 214 mg/L. Das heißt, obwohl die aus dem Löslichkeitsprodukt von  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  Komplex errechnete freie  $\text{Cl}^-$ -Konzentration nur 0,53 mg/L betragen sollte, ließ sich  $\text{Cl}^-$  unter den drastischen Reaktionsbedingungen (Siedetemperatur der halbkonzentrierten Schwefelsäure) für die CSB-Bestimmung nicht mit Sn(IV) maskieren. Bei der o.g. Nitratbestimmung erfolgt die Komplexierung von Chlorid-Ionen mit Sn(IV)-Lösung unter wesentlich milderen Bedingungen bei 70-80 °C, was sich auf die hohen Oxidationstemperaturen der CSB-Bestimmung nicht übertragen lässt.

### 3.1.4 Fällung von Chlorid als AgCl

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Fällung von Chlorid in Abwasserproben als AgCl den CSB durch Mitfällung von suspendierten Partikeln und Kolloiden, die auf den Oberflächen des Niederschlags adsorbieren, reduzieren kann (Wagner 1976). Deswegen schlugen andere Autoren wie Ballinger et al. (1982) und Geerdink et al. (2009) vor, Chlorid direkt in den Abwasserproben mit  $\text{Ag}^+$  als AgCl zu fällen und die Probe anschließend ohne Abtrennung des AgCl mit Cr(VI) zu oxidieren. Ballinger et al. (1982) verwendeten  $\text{AgNO}_3$  im Überschuss und Geerdink et al. (2009) gaben die in der Standardmethode als Katalysatorlösung verwendete  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in konzentrierter Schwefelsäure vor der Oxidation mit Cr(VI) zur Probe, um AgCl zu fällen. Beide Verfahren wurden getestet.

Bei der Methode nach Geerdink zeigte sich, dass es bei der Oxidation der Aminosäuren Glycin und Glutaminsäure bei Gegenwart von 1000 mg  $\text{Cl}^-$  /L es zu erhöhten Wiederfindungsraten (WFR) von 111% bzw. 123% kam.

Die Methode nach Ballinger et al. wurde mit einer kommunalen Abwasserprobe (CSB 624 mg/L, 1:4 verdünnt) getestet, die mit 1000 mg  $\text{Cl}^-$ /L versetzt wurde. Nach Fällung des Chlorids mit  $\text{AgNO}_3$  im Überschuss wurde bei der Oxidation mit Cr(VI) eine WFR von 114% ( $\pm 6\%$ , n=4) im Vergleich zur DIN-Methode gefunden. Die Ergebnisse zeigen, dass das als AgCl gefällte Chlorid trotz Überschusses an  $\text{Ag}^+$  unter den Bedingungen des DIN-Aufschlusses (148 °C, halbkonzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) teilweise wieder zurückgelöst und dadurch der Oxidation zugänglich wird.

Aus diesem Grund wurde für die Chlorideliminierung eine zweifache Filtration eingeführt. Im ersten Schritt wurden die suspendierten Partikel und im zweiten Schritt, nach Fällung mit  $\text{AgNO}_3$ , der  $\text{AgCl}$ -Niederschlag mit einem Glasfaserfilter in einer Filterapparatur aus hochreinem Perfluoralkoxypolymer (PFA) abfiltriert. Anstelle einer Filterapparatur aus Glas wurde dieses ultrareine Polymer verwendet, denn es hat eine extrem glatte und hydrophobe Oberfläche. Dadurch werden chemisch-physikalische Wechselwirkungen mit Probeninhaltsstoffen wie z.B. Adsorption und damit Verluste vermieden. Abb. 7A zeigt die Ergebnisse der  $\text{Cr(VI)}$ -CSB-Bestimmung der verschiedenen erhaltenen Fraktionen einer kommunalen Abwasserprobe, die mit  $1000 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$  versetzt wurde. Dabei wurde die Oxidation der Fraktionen zum Vergleich nach DIN mit Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  durchgeführt, um die Wirksamkeit der Chloridabtrennung zu prüfen. Für die Filterrückstände (FR) der abgetrennten Partikel wurden für beide Aufschlüsse (mit und ohne  $\text{HgSO}_4$ ) jeweils identische CSB-Werte von  $93 \text{ mg/L}$  erhalten. Das zeigt, dass kein Chlorid im FR zurückgeblieben war. Ansonsten wäre der CSB des Filterrückstandes ohne Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  größer als der Filterrückstand mit Zusatz von  $\text{HgSO}_4$ . Die CSB-Werte der Filtrate (FL) nach Abtrennung des  $\text{AgCl}$ -Niederschlags wiesen auch mit und ohne Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  keine Unterschiede auf. Dies zeigt, dass die Chloridabtrennung vollständig erfolgte. Die Addition der CSB-Werte der Fraktionen FR und FL zum Gesamt-CSB ergab einen Wert von  $251 \text{ mg/L}$ . Die WFR im Vergleich zum CSB der Gesamtprobe nach DIN 38409-41 betrug  $98\%$ . Dieses Ergebnis zeigt, dass durch die Fraktionierung in FR und FL und Abtrennung des  $\text{AgCl}$ -Niederschlags keine bedeutsamen Verluste an organischen Inhaltsstoffen durch Sorption am  $\text{AgCl}$ -Niederschlag oder der Oberfläche der Filtrationsapparatur auftraten.

Bei der CSB-Bestimmung einer weiteren kommunalen Abwasserprobe in dreifacher Wiederholung wurde mit dem entwickelten alternativen Verfahren zur Chlorideliminierung im Vergleich zur DIN-Methode eine WFR von  $101\%$  mit einem  $S_R$  von  $4,7\%$  erhalten (Abb. 7B). Diese Werte zeigen die Richtigkeit und Wiederholbarkeit des Verfahrens.

Weiterhin wurde der abgetrennte  $\text{AgCl}$ -Niederschlag einer Oxidation mit  $\text{Cr(VI)}$  ohne Zusatz von  $\text{HgSO}_4$  unterzogen. Dabei wurde ein CSB von  $60 \text{ mg/L}$  erhalten (Abb. 7A). Der theoretische CSB des dotierten  $\text{Cl}^-$  ( $1000 \text{ mg/L}$ ) beträgt  $226 \text{ mg/L}$ . Das Ergebnis zeigt, dass aufgrund der Rücklösung von  $\text{Cl}^-$  unter Aufschlussbedingungen (halb-konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine Abtrennung des  $\text{AgCl}$ -Niederschlags vor der Oxidation erforderlich ist. Dies bestätigt die Schlussfolgerung der schon oben aufgeführten Vorversuche.

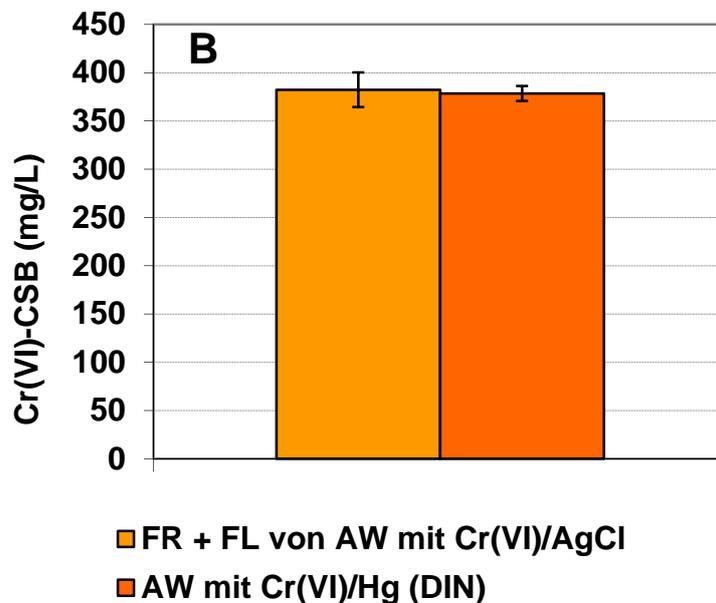
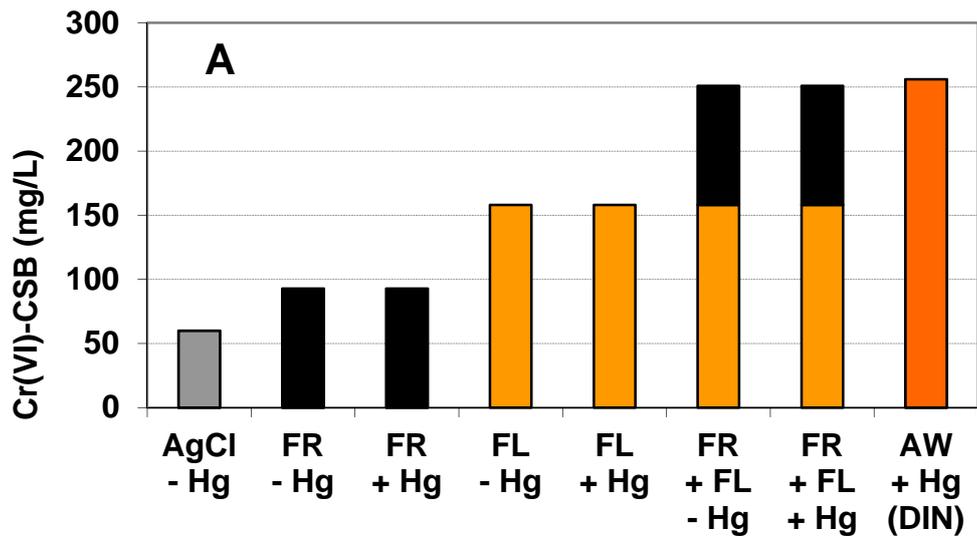


Abb. 7: Cr(VI)-CSB von kommunalen Abwasserproben (Verdünnung 1:3, dotiert mit 1000 mg Cl/L und angesäuert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 1) nach unterschiedlicher Probenaufbereitung  
 B: n=3  
 FR: Filtrerrückstand mit Partikeln (Schritt 1 der Probenaufbereitung, ohne Verwendung von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)  
 FL: Filtrat nach Abtrennung der Partikel und des AgCl-Niederschlags (Schritt 2 der Probenaufbereitung)  
 AW: kommunale Abwasserprobe  
 - Hg: ohne Zugabe von HgSO<sub>4</sub>  
 + Hg: mit Zugabe von HgSO<sub>4</sub>  
 DIN: CSB-Bestimmung nach DIN 38409-41

Bei der Untersuchung einer Deponiesickerwasserprobe (ca. 1300 mg Cl/L), welche frei von Trübstoffen (Partikeln) war, wurde die Abtrennung von Chlorid als AgCl (Schritt 2 der Probenvorbereitung) direkt in der 1:5 verdünnten Wasserprobe ohne vorherige Filtration (Schritt 1 der Probenvorbereitung) durchgeführt. Nach Abtrennung des AgCl-Niederschlags war der Cr(VI)-CSB (ohne Hg-Zusatz) jedoch im Vergleich zum DIN-CSB um 46% verringert. Gleichzeitig war der sonst weiße AgCl-Niederschlag gelb-bräunlich verfärbt. Daraus ließ sich schließen, dass Teile der organischen Inhaltstoffe zusammen mit dem AgCl-Niederschlag abgetrennt wurde. Dies sprach dafür, dass kolloide Inhaltstoffe vom Niederschlag adsorbiert wurden. Bei der Untersuchung der dem Auge klar erscheinenden Lösung mit einem Lichtstrahl wurde der Tyndall-Effekt beobachtet, was die Annahme von kolloiden Inhaltsstoffen bestätigte. Um solche Verluste von kolloiden Inhaltstoffe zu vermeiden, wurde daher in den Schritt 1 der Probenaufarbeitung anstelle der reinen Abtrennung von Partikeln durch Filtration eine Fällung von Al(OH)<sub>3</sub> durch Zusatz von Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgenommen, um auch kolloide Bestandteile bereits im ersten Schritt der Filtration zur Abtrennung von Partikeln und vor der Fällung von AgCl abzutrennen.

In einem Vortest wurden der Al(OH)<sub>3</sub>-Niederschlag (FR) und das zugehörige Filtrat (FL) der Deponiesickerwasserprobe mit Cr(VI)/Hg oxidiert und die CSB-Ergebnisse mit dem CSB verglichen, der nach dem Standardverfahren nach DIN erhalten wurde. Dabei wurde nach Addition der Einzelwerte (FR + FL) für das Deponiesickerwasser eine Wiederfindungsrate von 95% gefunden (Abb. 8). Der Cr(VI)-CSB des Al(OH)<sub>3</sub>-Niederschlags (FR HF) allein betrug 70%. Dies zeigte, dass ein großer Teil des CSB in Form von Kolloiden in der untersuchten Deponiesickerwasserprobe vorlag. Auch bei einer partikelhaltigen kommunalen Abwasserprobe wurde zur Vereinheitlichung des Verfahrens die Fällung von Al(OH)<sub>3</sub> getestet und ergab für die Summe der beiden Fraktionen (FR + FL) eine Wiederfindungsrate von 97% (Abb. 8). Um Chloridionen vor der Oxidation vollständig aus dem Al(OH)<sub>3</sub>-Niederschlag zu entfernen, wurde der Niederschlag zweimal mit 1 mL Reinstwasser gespült. Zur Überprüfung der Chloridfreiheit, wurde der gespülte Niederschlag in HNO<sub>3</sub> aufgelöst und zur Lösung AgNO<sub>3</sub> hinzugefügt. Die Tatsache, dass kein AgCl-Niederschlag auftrat, zeigte, dass der eingeführte Spülvorgang ausreichend war, um den Niederschlag chloridfrei zu waschen. Aufgrund der positiven Ergebnisse wurde der Zusatz von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in den ersten Schritt der Probenvorbereitung eingeführt, um auch Proben mit kolloiden Inhaltsstoffen der Chlorideliminierung durch AgCl-Fällung erfolgreich unterziehen zu können.

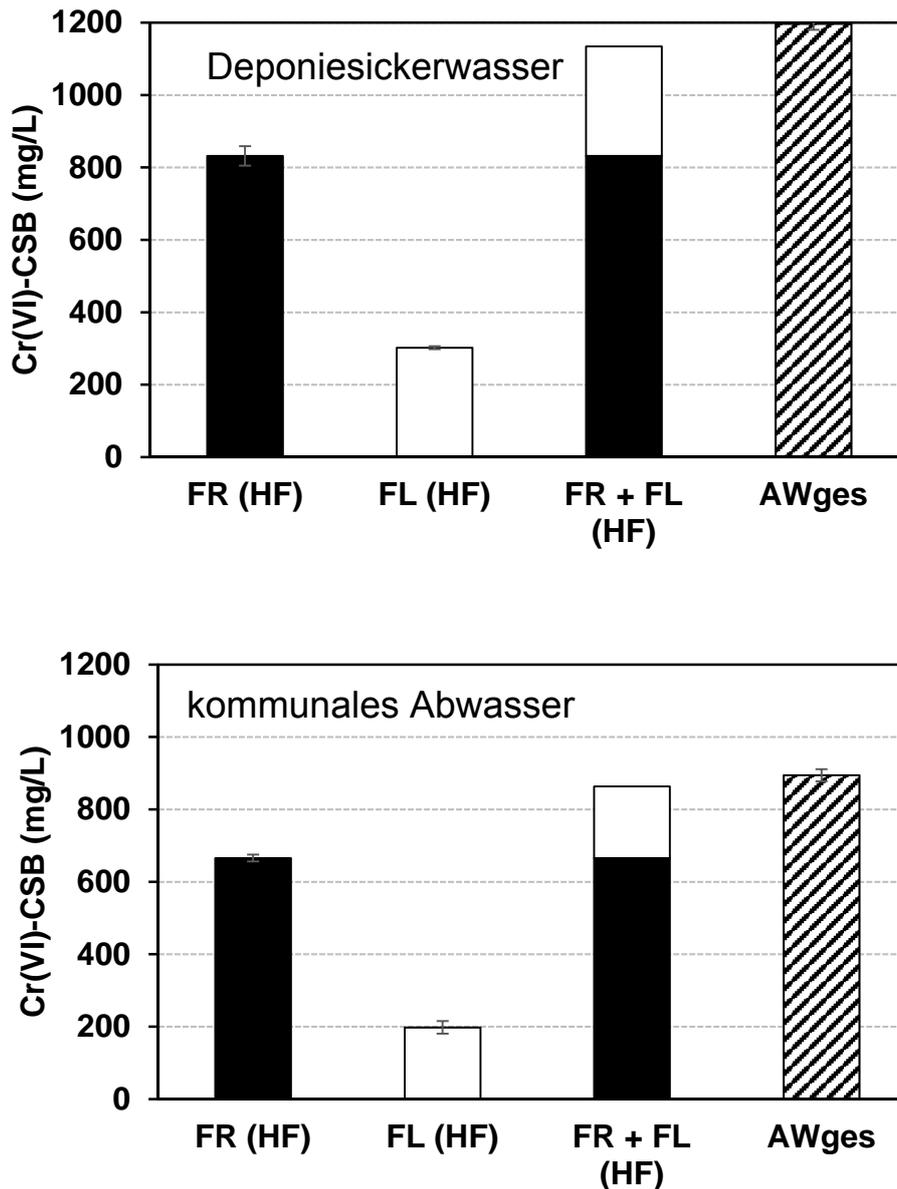


Abb. 8 : Cr(VI)/Hg-CSB-Werte von Deponiesickerwasser und kommunalem Abwasser (n=3), nach Probenvorbereitung (Schritt 1) mit Zusatz von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .  
 FR (HF): Filtrerrückstand von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag und Partikeln  
 FL (HF): Filtrat nach Abtrennung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag und Partikeln  
 AWges: Abwasserprobe ohne weitere Probenvorbereitung

### 3.2 Alternative Oxidationsmittel

In Folge der Auswertung der Literatur und eigener Voruntersuchungen wurden Ce(IV) und Mn(III) als potentielle Kandidaten zur Substitution von Cr(VI) im Rahmen des Projektes untersucht. Um eine ausreichende Oxidationsausbeute zu erhalten, erwiesen sich Temperaturen deutlich über 100 °C als erforderlich. Die erforderliche Erhöhung der

Siedepunkte wird durch Schwefelsäurekonzentrationen über 40 Gew-% (4,9 mol/L) erzielt (Gmelin Institut 1963). Bei der DIN-Methode wird z.B. bei einer Cr(VI)-Konzentration von 3,3 mmol/L in der Aufschlusslösung durch eine Schwefelsäurekonzentration von 9 mol/L unter Rückfluss eine Temperatur von 148 °C erreicht.

### 3.2.1 Ce(IV) als Oxidationsmittel

Bei Versuchen mit einer Ce(IV) Aufschlusslösung ( $c = 0,022 \text{ mol/L}$ ), die Schwefelsäure in einer Konzentration von 6 mol/L enthält, wurde für den CSB eines KHP-Standards (200 mg CSB/L) eine WFR von nur 57% erhalten. Durch den Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  als Katalysator konnte die WFR noch auf 63% gesteigert werden. Bei Versuchen, durch eine weitere Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration und damit des Siedepunktes die WFR weiter zu steigern, kam es bei der anschließenden Titration der Aufschlusslösungen mit  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  zu einer Niederschlagsbildung. Dies führte zu Problemen bei der Endpunkterkennung und daher zu nicht-reproduzierbaren Ergebnissen. In der Diskussion dieser Ergebnisse mit dem Projektbeirat wurde daher beschlossen, die Oxidation mit Ce(IV) nicht weiter zu bearbeiten. Stattdessen wurde die Oxidation mit Mn(III) als die erfolgversprechendere Alternative für eine nasschemische Oxidation eingeschätzt und daher an der Optimierung dieser Methode gearbeitet.

### 3.2.2 Mn(III) als Oxidationsmittel

Das Oxidans Mn(III) wurde durch Komproportionierung von  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  entsprechend der Gleichung 2 hergestellt:



Die Entwicklung der Reagenzlösung im Rahmen des Projektes basierte auf den Arbeiten von Miller et al. (2001) und Domini et al. (2009). Die ersten Versuche, das Reagenz nach dem von Domini et al. (2009) angegebenen Verfahren herzustellen, führte jedoch nicht zu einer stabilen Reagenzlösung. Bereits kurze Zeit nach der Herstellung fiel in der Reagenzlösung ein Niederschlag aus. Nach Miller et al. (2001) sind maximal 0,01 mol Mn(III)/L in einer Schwefelsäure von 8 – 9 mol/L löslich. Lösungen mit höheren Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Mn(III) sind nicht mehr stabil. Außerdem gaben die Autoren an, dass ein Verhältnis von Mn(II)/Mn(III) von 3/1 eingestellt werden sollte, um die Lösung stabil zu halten. Die Autoren veröffentlichten jedoch nicht die von ihnen tatsächlich verwendeten Konzentrationen der Ausgangslösungen und die genaue Verfahrensweise bei der Herstellung des Mn(III)-Reagenzes. Aus den Angaben von Domini et al. (2009) zur Herstellung des von ihnen verwendeten Reagenzes wurden die Konzentrationen von Mn(III) und Mn(II) berechnet. Für

Mn(III) ergab sich eine Konzentration 0,032 mol Mn(III)/L, die das von Miller et al. (2001) genannte Löslichkeitslimit um das 3-fache überstieg. Die Konzentration der Schwefelsäure betrug 9 mol/L und das Verhältnis von Mn(II)/Mn(III) nur 0,24/1. Die hohe Mn(III)-Konzentration und das niedrige Mn(II)/Mn(III)-Verhältnis erklären die Instabilität des nach Domini et al. (2009) hergestellten Reagenzes.

Die Zusammensetzung und Herstellung des Reagenzes wurde im Laufe des Projektes basierend auf den begrenzten Angaben von Miller et al. (2001) durch die Variation der Konzentrationen von  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in verschiedene Richtungen optimiert. Dabei wurde zum einen die CSB-WFR eines KHP-Standards und zum anderen die Stabilität und Reproduzierbarkeit des Mn(III)-Reagenzes berücksichtigt.

### **3.2.3 Stabilität des Mn(III)-Reagenzes**

Zu Beginn der Arbeiten zeigte sich, dass es auch bei Herstellung des Mn(III)-Reagenzes in einer Konzentration von 8,4 mmol/L, welche innerhalb der von Miller et al. (2001) gegebenen Grenzen lag, nach 7 Tagen zu einer Veränderung der Mn(III)-Konzentration kam. Dies wurde an der Abnahme der Extinktion bei 510 nm (Maximum der Lichtabsorption des Reagenzes im sichtbaren Wellenlängenbereich) deutlich (Abb. 9). Durch Lagerung des Reagenzes unter Stickstoff verringerte sich die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme etwas, ließ sich aber nicht vollständig stoppen. Auch bei einer geringeren Mn(III)-Konzentration von 7 mmol/L wurde eine Abnahme der Extinktion nach ca. 7 Tagen beobachtet. Alternativ zur Herstellung eines größeren Vorrats an Mn(III)-Reagenz wurde daher getestet, wie reproduzierbar sich das Reagenz aus den Ausgangslösungen  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  und Schwefelsäure von Tag zu Tag herstellen lässt. Ein jeweils frisch hergestelltes Mn(III)-Reagenz von 7 mmol/L weist bei 510 nm eine mittlere Extinktion von  $1,080 \pm 1,93\%$  ( $S_R$ , relative Standardabweichung) ( $n=14$ ) auf. Aufgrund dieser guten Reproduzierbarkeit wurde dazu übergegangen, die benötigte Menge an Reagenz für maximal eine Arbeitswoche frisch herzustellen. Dabei zeigte sich, dass die verwendeten Ausgangslösungen  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  im Vorrat hergestellt werden konnten. Eine  $\text{KMnO}_4$  Vorratslösung wies z.B. bei einer Lagerung über 16 Tage bis zu ihrem Verbrauch mit einer  $S_R$  von  $\pm 0,10\%$  praktisch keine Veränderung der Extinktion auf (Abb. 9).

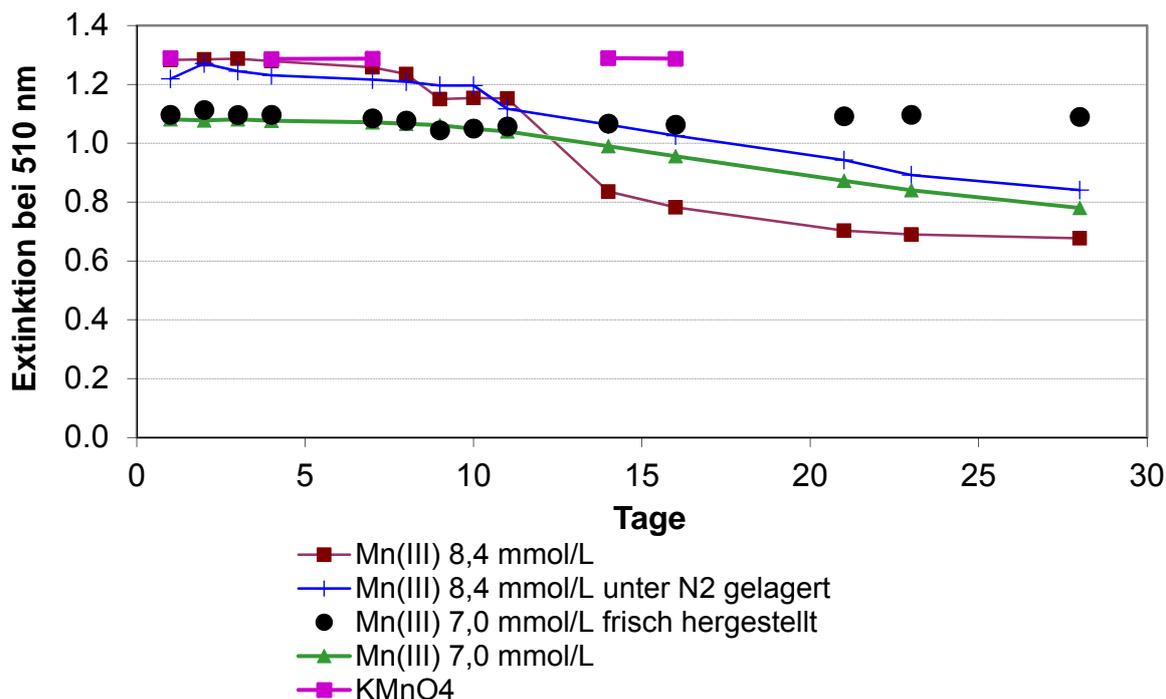


Abb. 9: Veränderung der Extinktion von frisch hergestelltem Mn(III)-Reagenz bei Lagerung in Braunglasflaschen in verschiedenen Konzentrationen (7,0 mmol/L und 8,4 mmol/L), sowie einer gelagerten KMnO<sub>4</sub>-Lösung und jeweils frisch hergestellten Mn(III)-Lösungen.

### 3.2.4 Optimierung der Oxidationswirkung von Mn(III)-Reagenz

Durch Variation der Konzentrationen von KMnO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die Oxidationskraft des Reagenzes optimiert. Denn bereits durch geringe Veränderungen der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konzentration wird die Siedetemperatur der Reagenzmischung stark verändert. Für die Versuche zur Optimierung der Oxidationskraft wurde ein KHP-Standard mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L verwendet. Die Oxidationskraft nahm dabei mit steigender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration und der damit verbundenen Erhöhung der Siedetemperatur nicht stetig zu, sondern es wurde ein Maximum bei einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration von 8,6 mol/L und damit einer Siedetemperatur von 135 °C und einer Mn(III)-Konzentration von 0,0084 mol/L mit Wiederfindungsraten (WFR) für KHP von im Mittel 92% erhalten (siehe Tab. 3). Es zeigte sich dabei auch, dass durch eine höhere Konzentration der Schwefelsäure das Absorptionsmaximum des Reagenzes im sichtbaren Bereich von 514 nm zu höheren Wellenlängen bis zu 530 nm verschoben wurde (Abb. 10). Die Messung der Extinktion bei 514 nm wurde daher in der Folgezeit als ein Parameter zur Kontrolle der Reagenzzusammensetzung verwendet.

Tab. 3: WFR von KHP mit einem CSB von 200 mg/L sowie Siedepunkt des Reagenzes bei Variation der Konzentration von Mn(III) und der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Reagenzvarianten  | c (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )<br>mol/L | Temp.<br>(°C) | CSB KHP<br>(mg/L) | WFR<br>(%) |
|---|--|---------------|-------------------|------------|
| <b>c(Mn) = 7 mmol/L</b><br>n(Mn(II)/Mn(III))=5/1<br>n=2     |  |               |                   |            |
| D1  | 14,4   | 184           | 125               | 63         |
| D2  | 12,6   | 180           | 158               | 79         |
| D3  | 10,8   | 157           | 170               | 85         |
| D4  | 9,0  | 138           | 148               | 74         |
| <b>c(Mn) = 8,4 mmol/L</b><br>n(Mn(II)/Mn(III))=3,7/1<br>n=3 |  |               |                   |            |
| E1  | 8,6  | 135           | 189               | 92         |
| E2  | 10,8   | 157           | 148               | 74         |
| E3  | 8,3  | 130           | 172               | 86         |

Die Konzentrationsangaben berücksichtigen dabei nicht die Volumenkontraktion, die durch die Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zum Reagenz erfolgte. Die reale Konzentration an Mn(III) wurde für die Reagenzvariante E1 mit der höchsten WFR von KHP durch Titration mit Fe(II) bestimmt. Sie lag bei 0,009 mol/L. Das Verhältnis von Mn(II)/Mn(III) im Reagenz wurde auf 3,7/1 eingestellt, was etwas höher war als das von Miller et al. (2001) vorgeschlagene Verhältnis.

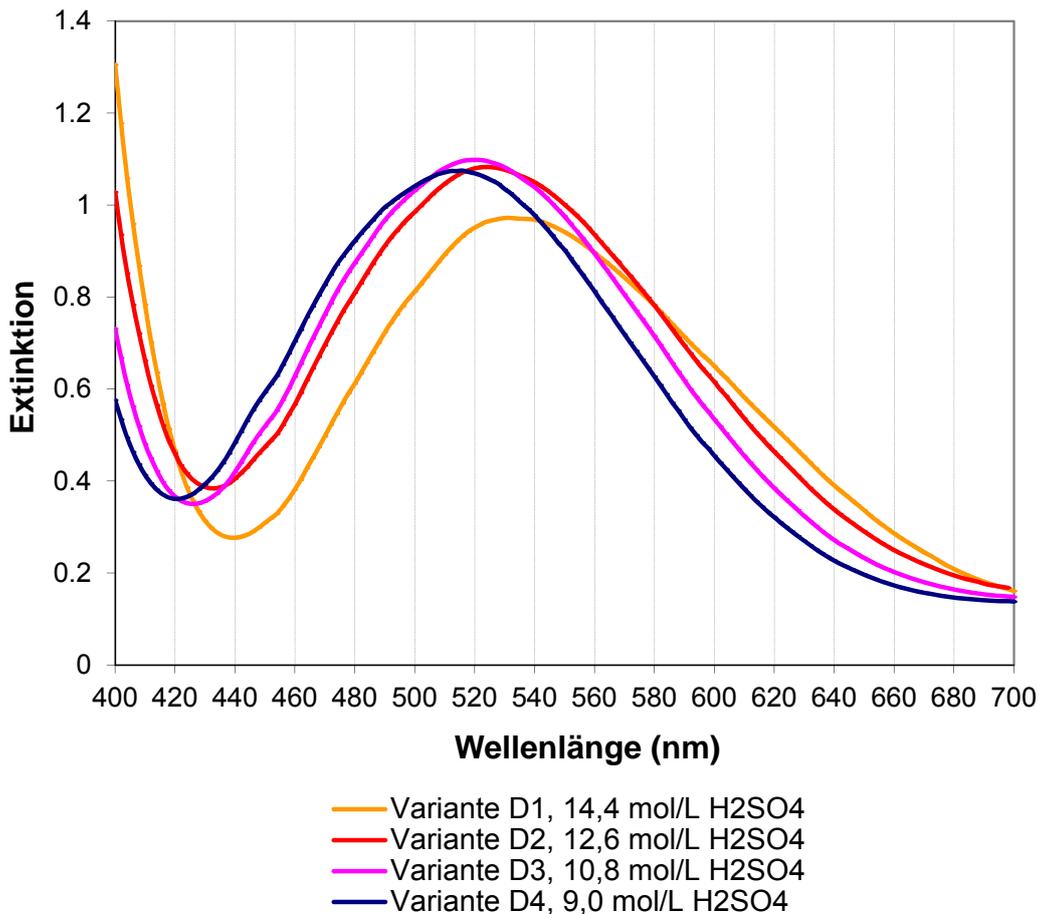


Abb. 10: Verschiebung des Absorptionsmaximums des Mn(III)-Reagenzes abhängig von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.

Weitere Versuche zur Optimierung durch Verlängerung der Aufschlusszeit von 2h auf 4h, Verringerung des Verhältnisses von Probe zu Reagenz von 1:10 auf 1:20 sowie der Verwendung einer Mikrowelle mit Thermofühler und der Möglichkeit, die Temperatur über den Siedepunkt des Reagenzes hinaus zu erhöhen, ergaben keine Verbesserung der WFR.

Außerdem wurden Versuche mit Katalysatoren durchgeführt. In der DIN-Methode wird  $\text{Ag}^+$  als Katalysator verwendet. Die Zugabe von  $\text{Ag}^+$  zum KHP-Standard, was zur Chlorideliminierung durch Fällung der Chloridionen mit  $\text{AgNO}_3$  bei Realproben ohnehin vorgesehen war, erbrachte jedoch keine Erhöhung der WFR. Weiterhin wurde getestet, ob  $\text{TiO}_2$  oder Missouri-Katalysator als Katalysatoren beim Aufschluss wirken. Durch Zugabe von  $\text{TiO}_2$  wurden die WFR von KHP nicht erhöht. Missouri-Katalysator-Tabletten, die für Probenaufschlüsse mit konzentrierter Schwefelsäure zur Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs verwendet werden und dort die Mineralisierung der organischen Inhaltsstoffe katalysieren, sind kommerziell erhältlich. Die kommerziell erhältlichen Katalysator-Tabletten konnten jedoch nicht verwendet werden, da sie oxidierbare Inhaltsstoffe enthielten, die die Mn(III)-Lösung beim Aufschluss vollständig zu

Mn(II) reduzierten. Der Laborhandel gibt für die Zusammensetzung einer Kjeldahl-Tablette folgende Daten an: eine Tablette von 2,5 g enthält 1,21 g  $K_2SO_4$  + 1,21 g  $Na_2SO_4$  + ca. 0,01 g  $CuSO_4$  + 0,07 g Hilfsstoffe (<http://www.laborbedarf-sachse.de>). Die genannten Hilfsstoffe waren vermutlich organische Bindemittel. Auf der Grundlage der Angaben zur Zusammensetzung des Katalysators wurden für die Untersuchung einer katalytischen Wirkung auf die Oxidation mit Mn(III) jeweils 15 mg  $CuSO_4$  als Feststoff zu den Aufschlüssen gegeben. Es wurden jedoch keine Veränderungen der WFR gegenüber dem Ansatz ohne Zugabe von  $CuSO_4$  festgestellt. Da Miller et al. (2001) - jedoch ohne konkrete Angabe der tatsächlich getesteten Stoffe – angaben, dass Katalysatoren die Oxidation mit Mn(III) nicht verbesserten, wurden keine weiteren Versuche hierzu durchgeführt.

### 3.2.5 Charakterisierung des optimierten Mn(III)-Reagenzes

Die Reagenzzusammensetzung, mit der bei den Optimierungsversuche die höchsten WFR für das KHP erzielt wurden ( $c$  Mn(III) 0,0084 mol/L und  $c$  ( $H_2SO_4$ ) 8,6 mol/L, ohne Berücksichtigung der Volumenkontraktion), wurden für die weiteren Schritte der Methodenentwicklung eingesetzt. Für diese Reagenzzusammensetzung wurde durch maßanalytische Bestimmung mit Fe(II) an insgesamt 93 Tagen eine mittlere Konzentration von 0,0090 mol Mn(III)/L  $\pm$  1,4% bestimmt. Die Mn(III)-Konzentration des im Dunklen bei Raumtemperatur gelagerten Reagenzes nahm in 5 Tagen um 1,9% und in 7 Tagen um 3,2% ab. Eine frisch hergestellte Charge wurde während der Versuche nicht länger als 5 Tage (eine Arbeitswoche) verwendet. Da der Siedepunkt des Reagenzes maßgeblich durch die Konzentration der Schwefelsäure bestimmt wird, wurde diese durch Messung der Dichte mit dem Aräometer kontrolliert. Dafür wurde die für die Reagenzherstellung erforderliche Menge an Schwefelsäure jeweils mit der  $MnSO_4$ -Lösung gemischt und die Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung durch Bestimmung der Dichte der Lösung kontrolliert. Für die Dichte von jeweils frisch hergestellten  $MnSO_4/H_2SO_4$ -Mischungen wurde für 16 Wiederholungen ein Mittelwert von 1,554 g/mL  $\pm$  0,14 % gemessen. Damit zeigte sich, dass die Schwefelsäurekonzentration sehr reproduzierbar herstellbar war.

Die Reaktion von  $KMnO_4$  mit Mn(II) zu Mn(III) wurde anhand von UV/VIS-Spektren dokumentiert (Abb. 11). Das UV/VIS-Spektrum des erhaltenen Mn(III)-Reagenz zeigten deutliche Unterschiede zu den Spektren der nicht umgesetzten  $KMnO_4$ - und des  $MnSO_4$ -Lösungen in Konzentrationen, die für die Herstellung des Reagenzes verwendet wurden. Das Spektrum des Mn(III)-Reagenzes zeigte ein breites Maximum im VIS-Bereich bei  $\lambda = 514$  nm und eine Schulter im UV-Bereich bei  $\lambda = 290$  nm. Miller et al. (2001) veröffentlichten nur das VIS-Spektrum von 400 – 700 nm mit der Angabe, dass das Maximum bei  $\lambda = 510$  nm und die Extinktion im Maximum bei ca. 1,1 (10 mm optische Weglänge) lagen. Die Form der Absorptionsbande des hergestellten Reagenzes war im VIS-Bereich identisch mit der des von

Miller et al. (2001) für Mn(III) veröffentlichten Spektrums. Die mittlere Extinktion des an 18 verschiedenen Tagen hergestellten Reagenzes betrug  $1,270 \pm 0,47\%$  bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  (10 mm Quarzküvette) und bei  $2,618 \pm 1,0\%$  bei  $\lambda = 290 \text{ nm}$  (1 mm Quarzküvette). Dies zeigte eine gute Reproduzierbarkeit der Herstellung. Die Abnahme der Extinktion in 5 Tagen betrug bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  ca.3,1% und bei  $\lambda = 290 \text{ nm}$  1,9%.

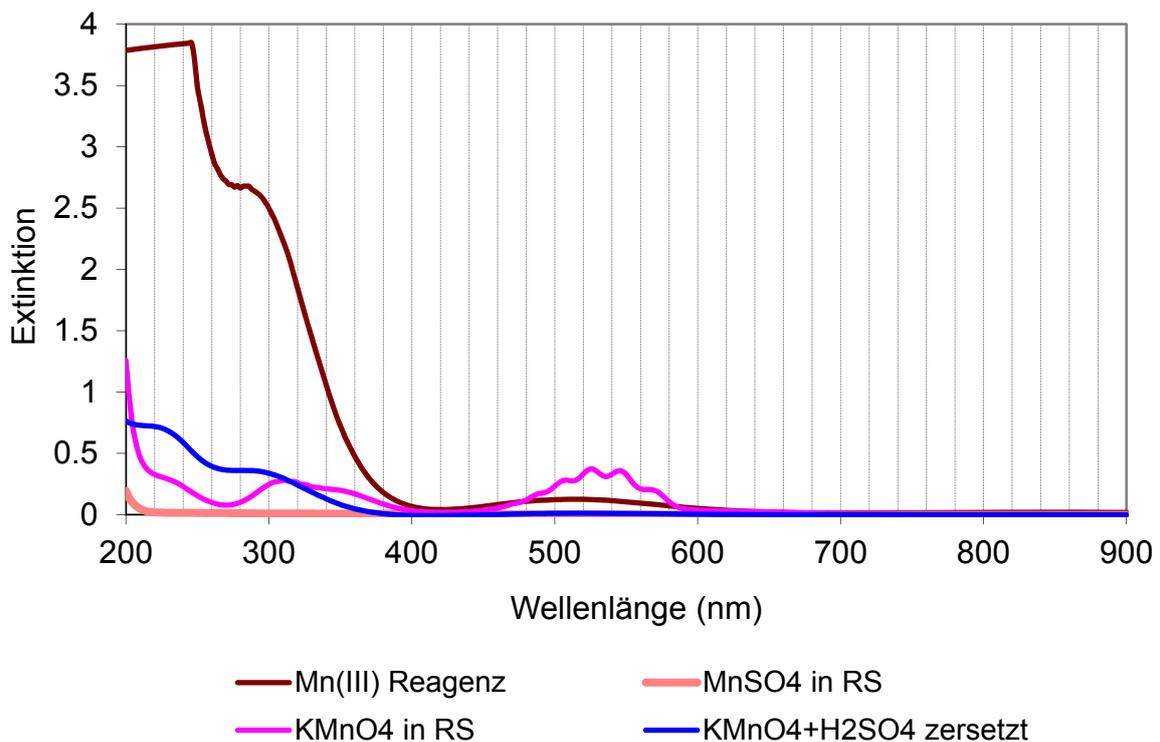


Abb. 11: UV/VIS-Spektren des Mn(III)-Reagenzes (0,009 mol/L), von KMnO<sub>4</sub> (0,0017 mol/L) und MnSO<sub>4</sub> (0,038 mol/L) Konzentrationen, bezogen auf das Endvolumen des Mn(III)-Reagenzes, und KMnO<sub>4</sub> (0,0017 mol/L) gemischt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Zusatz von MnSO<sub>4</sub>, Konzentration wie für das Mn(III)-Reagenz, gemessen in 1 mm Quarzküvetten.

Um zu zeigen, dass die Komproportionierung von Mn(VII) und Mn(II) erfolgte, wurde KMnO<sub>4</sub> nur mit Schwefelsäure in derselben Konzentration wie für die Reagenzherstellung jedoch ohne Zugabe von MnSO<sub>4</sub> gemischt und wie das Mn(III)-Reagenz bei der CSB-Bestimmung erhitzt. Die deutliche Veränderung des Spektrums zeigte eine Zersetzung des KMnO<sub>4</sub> (Abb. 11, blaue Linie). Das Spektrum des Reaktionsproduktes war ähnlich wie das des Mn(III)-Reagenzes (Abb. rotbraune Linie), jedoch mit Maxima von sehr viel geringerer Intensität. Die Schulter bei  $\lambda = 290 \text{ nm}$  wies eine Extinktion von nur 0,36 und das Maximum bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  ein sehr breites Maximum mit einer Extinktion von nur 0,0012 auf. Die Übereinstimmung der Spektren weist darauf hin, dass eine geringe Konzentration von Mn(III) durch Disproportionierung des KMnO<sub>4</sub> während der Zersetzung gebildet wurde. Das zeigt, dass die

KMnO<sub>4</sub>-Lösung unter den harschen Reaktionsbedingungen, die für die Oxidation erforderlich sind, nicht stabil war und damit KMnO<sub>4</sub> in Schwefelsäure als Reagenzalternative nicht geeignet ist. Das Spektrum von MnSO<sub>4</sub> zeigte keinerlei Absorptionsbanden im gemessenen Wellenlängenbereich. Daraus lässt sich folgern, dass die charakteristischen Banden des Reagenzspektrums nicht durch reine Überlagerung des KMnO<sub>4</sub> und des MnSO<sub>4</sub>-Spektrums resultierten, sondern tatsächlich eine Reaktion zwischen KMnO<sub>4</sub> und MnSO<sub>4</sub> erfolgte.

### 3.2.6 Optimierung des Oxidationsverfahrens mit dem Mn(III)-Reagenz

Zu Beginn der Methodenentwicklung zeigte die Oxidation mit Mn(III) mit dem optimierten Reagenz trotz Reproduzierbarkeit der Reagenzparameter eine unerwartet hohe Varianz der WFR der Referenzsubstanz KHP (Abb. 12). So wurden für KHP WFR zwischen 79 und 111% erhalten. Die Schwankungen traten dabei sowohl zwischen Parallelbestimmungen an einem Tag als auch zwischen verschiedenen Versuchstagen auf.

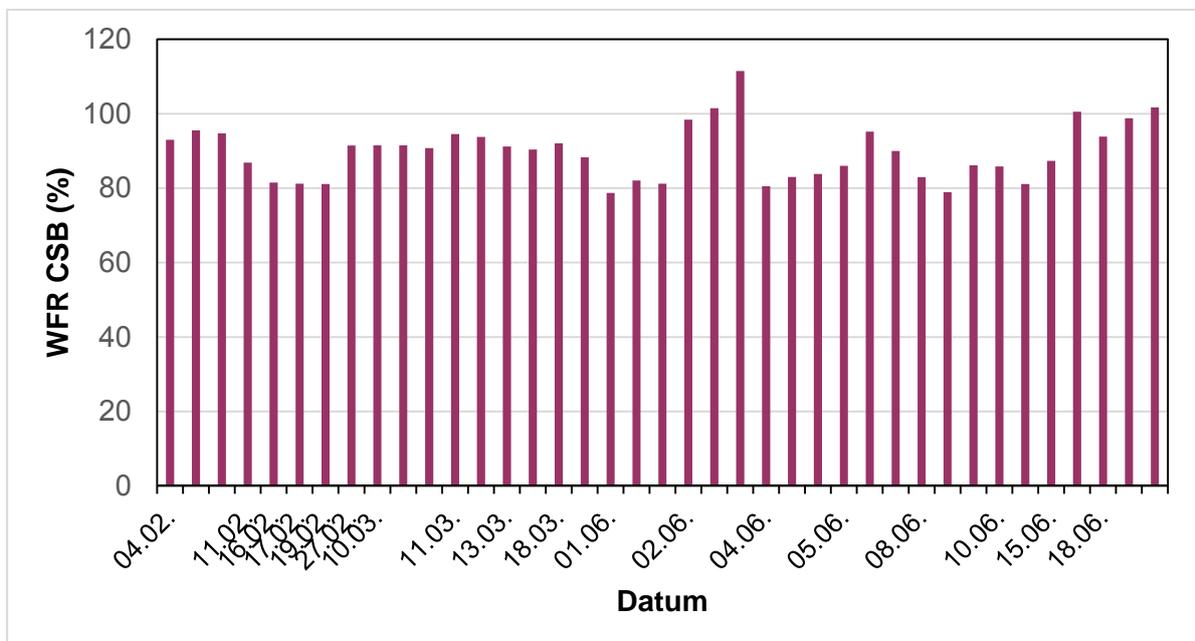


Abb. 12: WFR des Mn(III)-CSB von KHP-Standardlösungen mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L im Zeitraum vom 04.02. bis 18.06.2015.

Im Vergleich hierzu betrug die WFR von KHP nach DIN 38409-41 bei 26 CSB-Bestimmungen im Mittel 99,6% ± 1,2%

Als mögliche Ursachen für die Varianz der WFR von KHP wurden Abweichungen der Temperaturen beim Aufschluss mit Mn(III) und die Mischung von Reagenz und Probe näher untersucht. Zunächst wurde getestet, ob durch die Position des Aufschlussgefäßes im Heizblock Temperaturunterschiede auftraten, die dann einen Einfluss auf die Ergebnisse hätten. Dabei wurde zunächst der Einfluss der Heizblockpositionen auf die Abnahme der

Mn(III)-Konzentration der Blindwerte (50 mL Reagenzlösung versetzt mit 5 mL Reinstwasser) untersucht (Abb. 13).

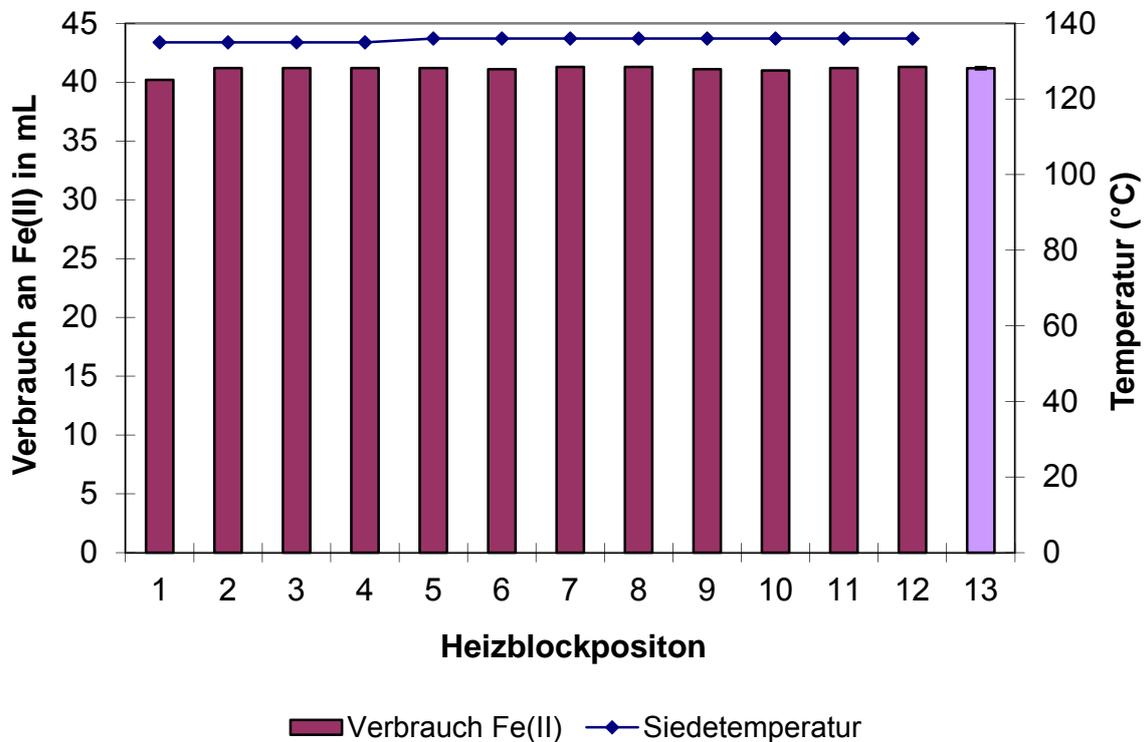


Abb. 13: Verbrauch an Fe(II)-Maßlösung bei der Titration von Blindproben (50 mL Mn(III)-Reagenz versetzt mit 5 mL Reinstwasser) nach 2h Aufschluss und Siedetemperatur der Blindproben in Abhängigkeit von der Position des Aufschlussgefäßes im Heizblock.

Die Unterschiede der Blindwerte bezogen auf die Heizblockpositionen waren jedoch nur sehr geringfügig. Der  $S_R$  betrug 0,23%.

Weiterhin wurde die WFR von KHP-Standardlösungen in Abhängigkeit von der Heizblockposition bestimmt (Abb. 14). Die Wiederfindungsraten lagen hierbei zwischen 79 und 87% mit einem  $S_R$  von 2,4%. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die in Abb 12. dargestellten deutlich größeren Schwankungen der WFR nicht auf unterschiedliche Heizraten durch die Heizblockposition zurückführen ließen.

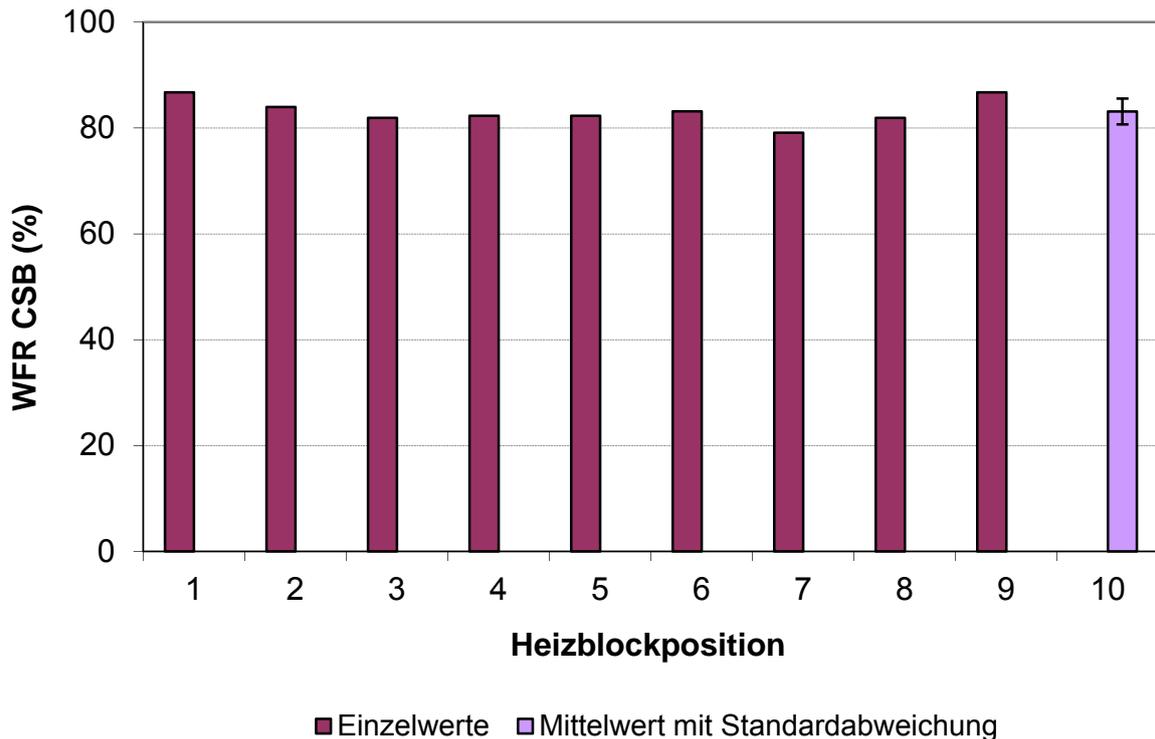
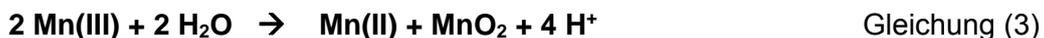


Abb. 14: WFR des Mn(III)-CSB von KHP-Standardlösungen mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L in Abhängigkeit der Heizblockposition.

Die Mischung von Reagenz und Probe erfolgte zunächst analog der Vorgehensweise bei der DIN-Methode durch Zugabe Oxidationsmittel zu der im Aufschlussgefäß vorgelegten Probe. Durch diese Arbeitsweise kommt es zu Beginn der Zugabe der insgesamt 50 mL Reagenz zu 5 mL vorgelegter wässriger Probe zu einer großen Verdünnung der ersten Tropfen an Reagenz. Diese Verdünnung verändert vermutlich die Löslichkeit des Mn(III) und führt eventuell auch zu einer Disproportionierung des Mn(III) und damit gegebenenfalls zu einer nicht-reproduzierbaren Abnahme der Mn(III)-Konzentration im jeweiligen Ansatz. Nach Yamaguchi und Sawyer (1985) disproportioniert Mn(III) in Abwesenheit komplexierender Liganden nach der Gleichung (3) zu Mn(II) und MnO<sub>2</sub>.



Daher wurde die Verfahrensweise so abgeändert, dass die 5 mL Probe unter Rühren jeweils zum Reagenz, das im Aufschlussgefäß vorgelegt war, gegeben wurden. Durch das Rühren wurde die Gefahr der Verdünnung des Reagenzes an der Eintropfstelle und damit eine mögliche Disproportionierung reduziert.

Nach der Veränderung des Mischungsvorgangs wurden reproduzierbare WFR für den KHP-Standard erhalten. Abb. 15 zeigt die WFR der CSB-Bestimmungen von parallelen KHP-Aufschlüssen. Die mittlere WFR betrug 86,7% ± 1,6%.

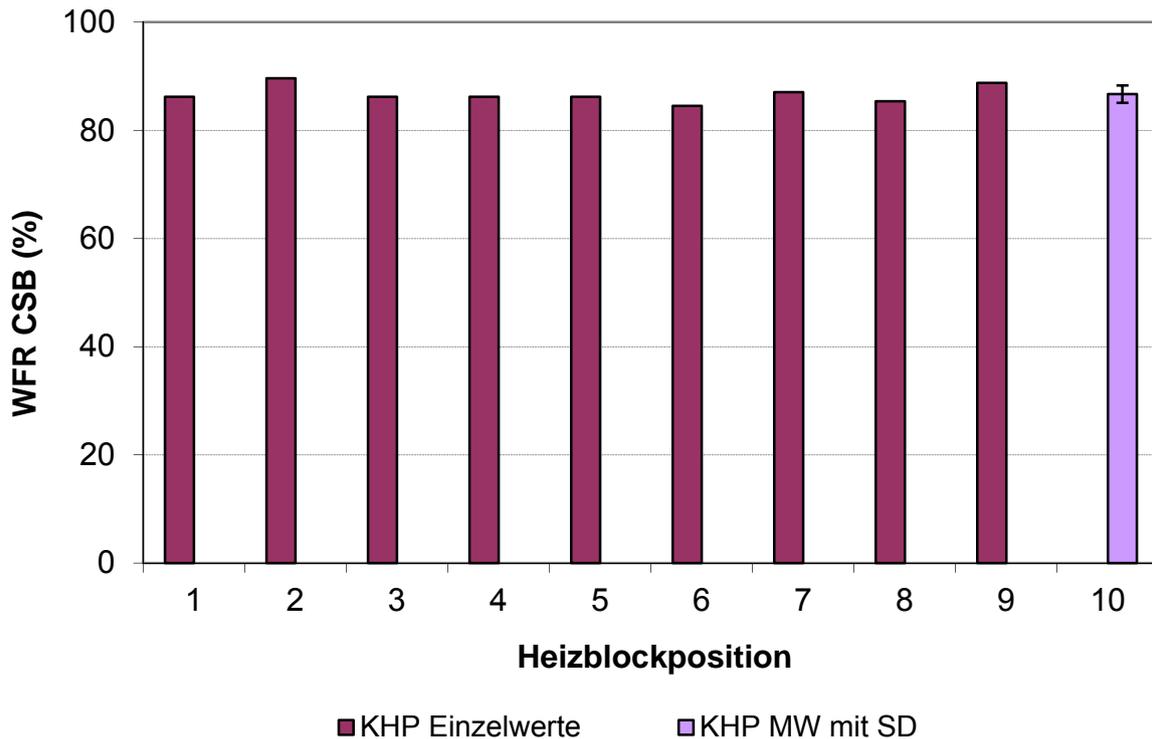


Abb. 15: WFR des Mn(III)-CSB von KHP-Standardlösungen mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L nach veränderter Mischungsprozedur mit Zugabe der Probe zum Mn(III)-Reagenz unter Rühren.

Im weiteren Projektverlauf wurde mit der so optimierten Mischungsprozedur von Probe und Mn(III)-Reagenz für eine KHP-Standardlösung mit einem theoretischen CSB von 200 mg/L bei insgesamt 73 Bestimmungen eine mittlere WFR von  $87,2\% \pm 4,0\%$  erhalten und damit eine deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit erreicht.

### 3.2.7 CSB-Verluste bei der Oxidation mit Mn(III)-Reagenz

Auch nach der Optimierung der Reagenzzusammensetzung, -herstellung und des Mischungsverfahrens blieb ein kleiner Anteil an KHP im Mittel von 12,8%, der beim Aufschluss mit Mn(III) nicht erfasst wurde. Um zu untersuchen, ob es sich dabei um eine unvollständige Oxidation handelte, wurde ein KHP-Standard, der schon mit dem Mn(III)-Reagenz oxidiert wurde, mit Cr(VI) nachoxidiert. Trotz Minderbefunden von 10% für KHP bei der Oxidation mit Mn(III) ergab die Nachoxidation mit Cr(VI) jedoch keinen weiteren Verbrauch an Dichromat (Abb. 16). Die sogar etwas niedrigere WFR bei der Nachoxidation mit Cr(VI) im Vergleich zur direkten Oxidation mit Cr(VI) ist auf den im Vergleich zur reinen Mn(III)-Oxidation erhöhten Blindwert bei der Nachoxidation zurückzuführen. Bei einer Positivkontrolle unter Zusatz von weiterem KHP (20% des Gesamtgehaltes) vor der Nachoxidation war die WFR entsprechend um 18,6% höher als ohne Zusatz. Damit war erwiesen, dass die Reaktionsbedingungen

geeignet waren, ggf. unvollständig oxidierte Reste an organischer Substanz in der Aufschlusslösung zu erfassen.

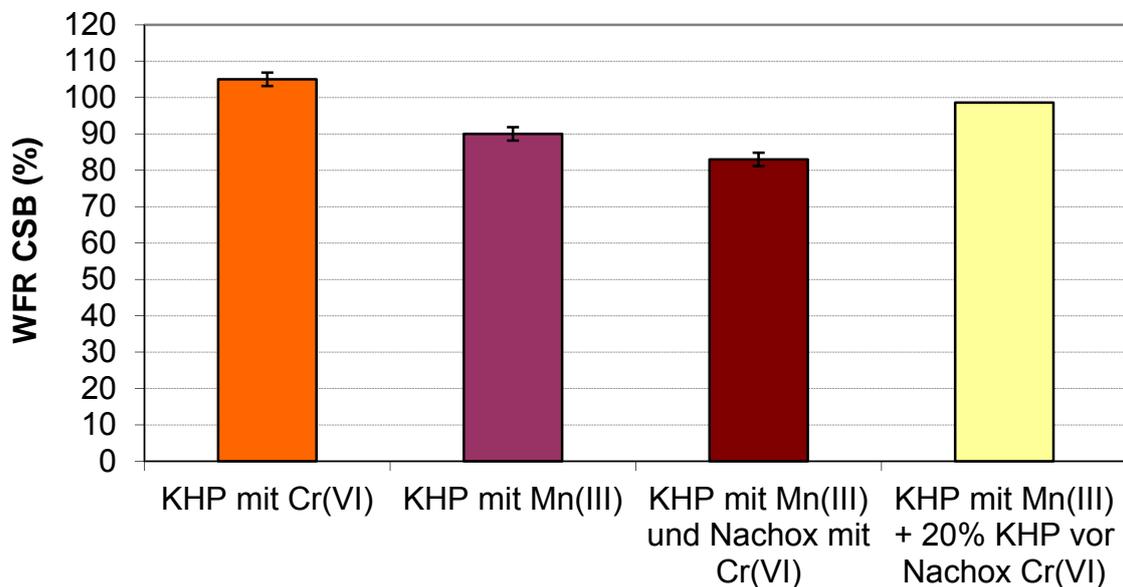


Abb. 16: Vergleich der WFR (n=2) bei der CSB-Bestimmung von KHP mit Cr(VI) und mit Mn(III) und bei Oxidation mit Cr(VI) im Anschluss an die Oxidation mit Mn(III) (= Nachoxidation) sowie bei Zugabe von weiterem KHP (+ 20% des Gesamtgehaltes) im Anschluss an die Oxidation mit Mn(III) und vor der Nachoxidation mit Cr(VI).

Dieses Ergebnis spricht dafür, dass bei der Oxidation mit Mn(III) leicht flüchtige Reaktionsprodukte entstehen, die sich durch Verflüchtigung der vollständigen Oxidation zu CO<sub>2</sub> entziehen. Fadnis (1986) wies nach, dass bei Oxidation von Zuckern und Zuckeralkoholen mit Mn(III) Ameisensäure und Formaldehyd entstehen. Die Reaktionsbedingungen waren dort allerdings milder. Es ist weiterhin bekannt, dass Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure zu Kohlenmonoxid und Wasser aufgespalten wird (Schierz 1923). Daher wurde untersucht, ob die Entstehung von CO unter den Bedingungen der CSB Bestimmung experimentell nachgewiesen werden kann. Eine teilweise Oxidation von Ameisensäure zu CO durch das Mn(III)-Reagenz konnte tatsächlich in einem 10fachen Ansatzvolumen und einer Kaskade an kumulativen Ansätzen nachgewiesen werden. Denn beim Einleiten der Abluft in Waschflaschen, die Tollens-Reagenz enthielten, wurde die charakteristische Braunfärbung des Tollens-Reagenz durch die Bildung von kolloidem Silber detektiert. Im Fall von KHP war eine Detektion von CO jedoch nicht möglich. Die Menge an CO, die theoretisch aus KHP gebildet werden könnte, wurde auf der Grundlage des mittleren KHP-Verlustes von 13% und der maximal pro Ansatz durch die Methode oxidierbaren Menge von 600 mg/L berechnet. Die

maximal zu erwartende Menge an CO betrug danach ca. 1,6 mg C/Aufschluss. Dies lag deutlich unter der Detektionsgrenze des Tollens-Reagenzes von ca. 8 mg C/Aufschluss. Da keine empfindlicheren Detektionsmöglichkeiten für CO bei der Oxidation mit Mn(III) gefunden wurden, war es nicht möglich, die Ursache für die niedrigeren WFR bei der Verwendung von Mn(III)-Reagenz im Vergleich zur DIN-Methode im Rahmen dieses Projektes aufzuklären.

### **3.3 Kombination von Chlorideliminierung und Oxidation zur Mn(III)/Ag-CSB-Methode**

#### **3.3.1 Methodvalidierung mit Referenzstandard KHP**

Die Oxidation des KHP mit dem optimierten Mn(III)-Reagenz war in einem CSB-Bereich von 20 bis 500 mg/L reproduzierbar und linear ( $R^2 = 0,9996$ ) (Abb. 17). Die  $S_R$  im Konzentrationsbereich von 50 bis 500 mg CSB/L war  $\leq 3,5\%$  ( $n=9$ , Abb. 18) mit einer mittleren WFR von 88,7%. Für den Standard mit 20 mg CSB/L war die  $S_R$  mit 8,4% größer. Um den Einfluss der Probenvorbereitungsschritte zur Chlorideliminierung zu untersuchen, wurden KHP-Standardlösungen mit einer hohen Chloridkonzentration von 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L dotiert. Auch unter diesen Bedingung wurde eine sehr gute lineare Korrelation ( $R^2 = 0,9999$ ) und eine gute Reproduzierbarkeit der Daten erhalten. Die  $S_R$  im Konzentrationsbereich von 50 bis 500 mg/L war  $\leq 2,1\%$  ( $n=5$ , Abb. 18), mit einer aufgrund des zusätzlichen Aufarbeitungsschritts etwas geringeren mittleren WFR von 84,1%. Die  $S_R$  für den KHP-Standard mit 20 mg CSB/L betrug 7,7%.

In der Diskussion mit dem Projektbeirat wurden WFR im Bereich von 70-80% als ausreichend angesehen, wenn sie reproduzierbar und für alle Abwässer gleich sind, da der CSB ein Konventionsparameter ist, den man gegebenenfalls rechnerisch korrigieren kann.

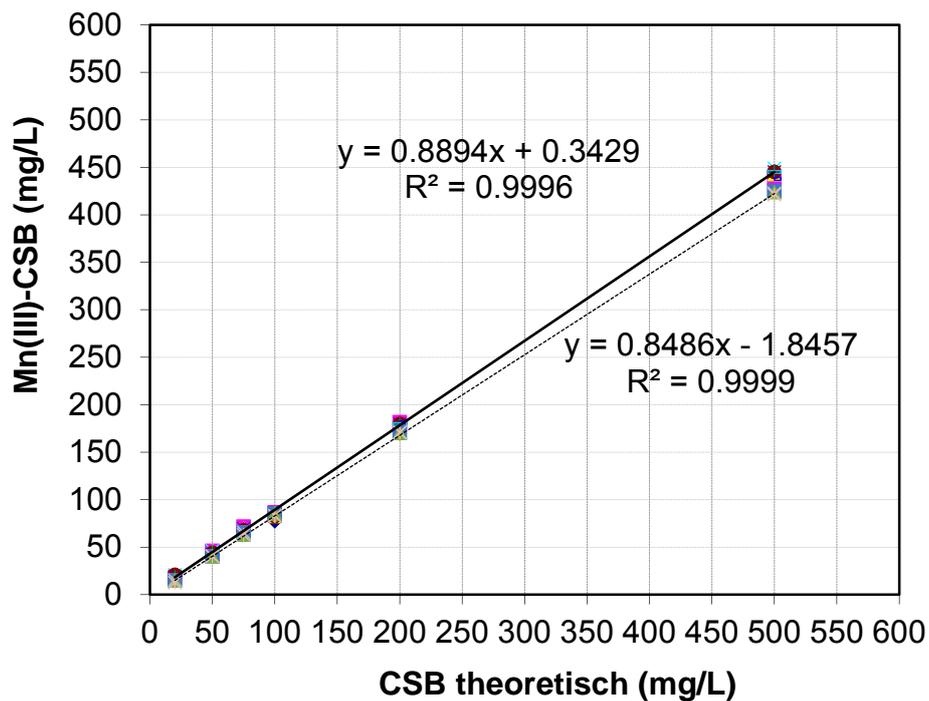


Abb. 17: Linearität der KHP-Oxidation mit Mn(III)-Reagenz.

*Durchgezogene Linie:* Mn(III)-Oxidation von KHP-Standardlösungen (20, 50, 75, 100, 200, 500 mg CSB/L), n= 9 *ohne Probenvorbereitung*.

*Unterbrochene Linie:* Mn(III)-Oxidation von KHP-Standardlösungen (20, 50, 75, 100, 200, 500 mg CSB/L) dotiert mit 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L *mit Probenvorbereitung* durch Fällung von AgCl, n= 5.

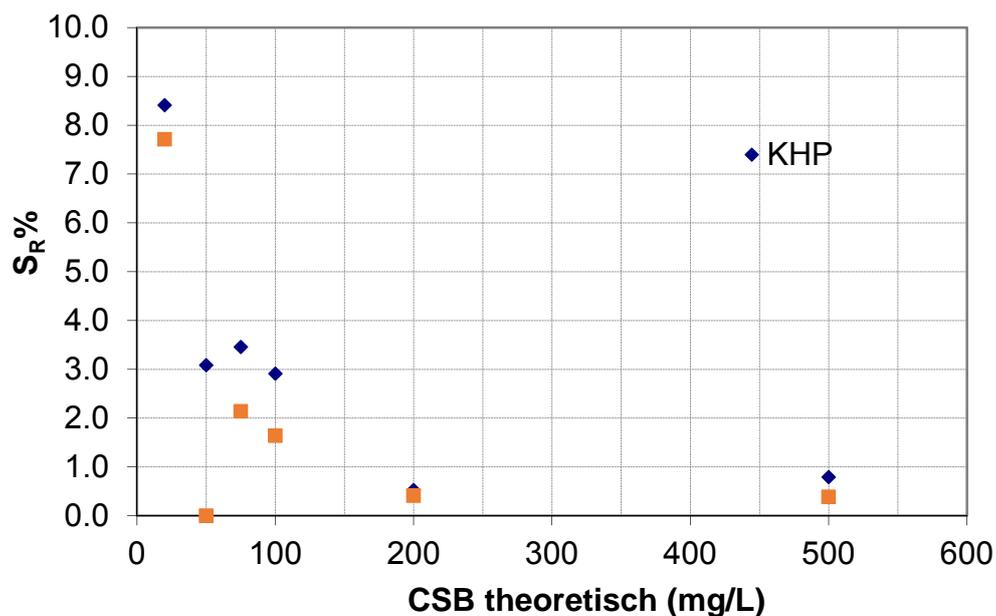


Abb. 18: Relative Standardabweichung (S<sub>R</sub>) bei der Oxidation von KHP-Standards (20, 50, 75, 100, 200, 500 mg CSB/L) mit und ohne Cl<sup>-</sup>-Dotierung) mit Mn(III)-Reagenz.

### 3.3.2 Standardarbeitsanweisung

Da die Optimierung der Methode für Standardlösungen zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hatte, wurde auf dieser Grundlage eine Standardarbeitsanweisung erstellt (methodischer Teil, siehe Anhang), mit der in der darauf folgenden Projektphase reale Abwasserproben verschiedener Herkunft im eigenen Labor und auch durch Partnerlaboratorien untersucht wurden. Das Fließschema der entwickelten Methode ist in Abb. 19 dargestellt.

Bei trüben Proben bzw. Proben mit kolloiden Stoffen müssen die Partikel bzw. Kolloide vor der Chloridfällung als AgCl (Schritt 2) durch Filtration in einem vorgelagertem Aufarbeitungsschritt (Schritt 1) abgetrennt werden. Die kolloiden Inhaltsstoffe werden dabei zusammen mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  durch Zugabe von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ausgefällt.

Der erhaltene Filtrerrückstand muss getrennt als  $\text{CSB}_{\text{FR}}$  aufgeschlossen werden, da dieser Rückstand von 10 mL aufgebener Probe stammt, während das Filtrat durch Zugabe von 1 mL  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  auf 11 mL verdünnt wird. Durch die Filtration beträgt das Filtrervolumen jedoch etwas weniger als 11 mL. In diesem Filtrat werden dann in Schritt 2 die Chloridionen durch Zugabe von 1 mL  $\text{AgNO}_3$  als AgCl ausgefällt. Dadurch wird das Probenvolumen auf insgesamt 12 mL erhöht. Nach Abtrennung des AgCl-Niederschlags wird aus dem Filtrat ein Aliquot von 5 mL entnommen und in Schritt 3 der Oxidation mit Mn(III) unterzogen. Dabei wird der  $\text{CSB}_{\text{FL}}$  erhalten. Wegen der Erhöhung des Probenvolumens von 10 mL auf 12 mL während der Probenaufbereitung und der Verwendung eines Aliquots von 5 mL des Gesamfiltrats für den Aufschluss, muss der erhaltene  $\text{CSB}_{\text{FL}}$  mit dem Faktor 2,4 multipliziert werden. Der Gesamt-CSB ergibt sich aus der Summe der beiden Fraktionen ( $\text{CSB}_{\text{trüb}} = \text{CSB}_{\text{FR}} + 2,4 \cdot \text{CSB}_{\text{FL}}$ ). Im Falle einer klaren Wasserprobe ohne kolloide Inhaltstoffe wird nur einmal nach Zugabe von 1 mL  $\text{AgNO}_3$  filtriert. In diesem Fall wird nur ein Filtrat zur CSB-Bestimmung erhalten. Von diesem Filtrat wird ein 5 mL Aliquot in Schritt 3 oxidiert. Durch die Erhöhung des Probenvolumens auf 11 mL ist der  $\text{CSB}_{\text{FL}}$  in diesem Fall mit dem Faktor 2,2 zu multiplizieren ( $\text{CSB}_{\text{klar}} = 2,2 \cdot \text{CSB}_{\text{FL}}$ ).

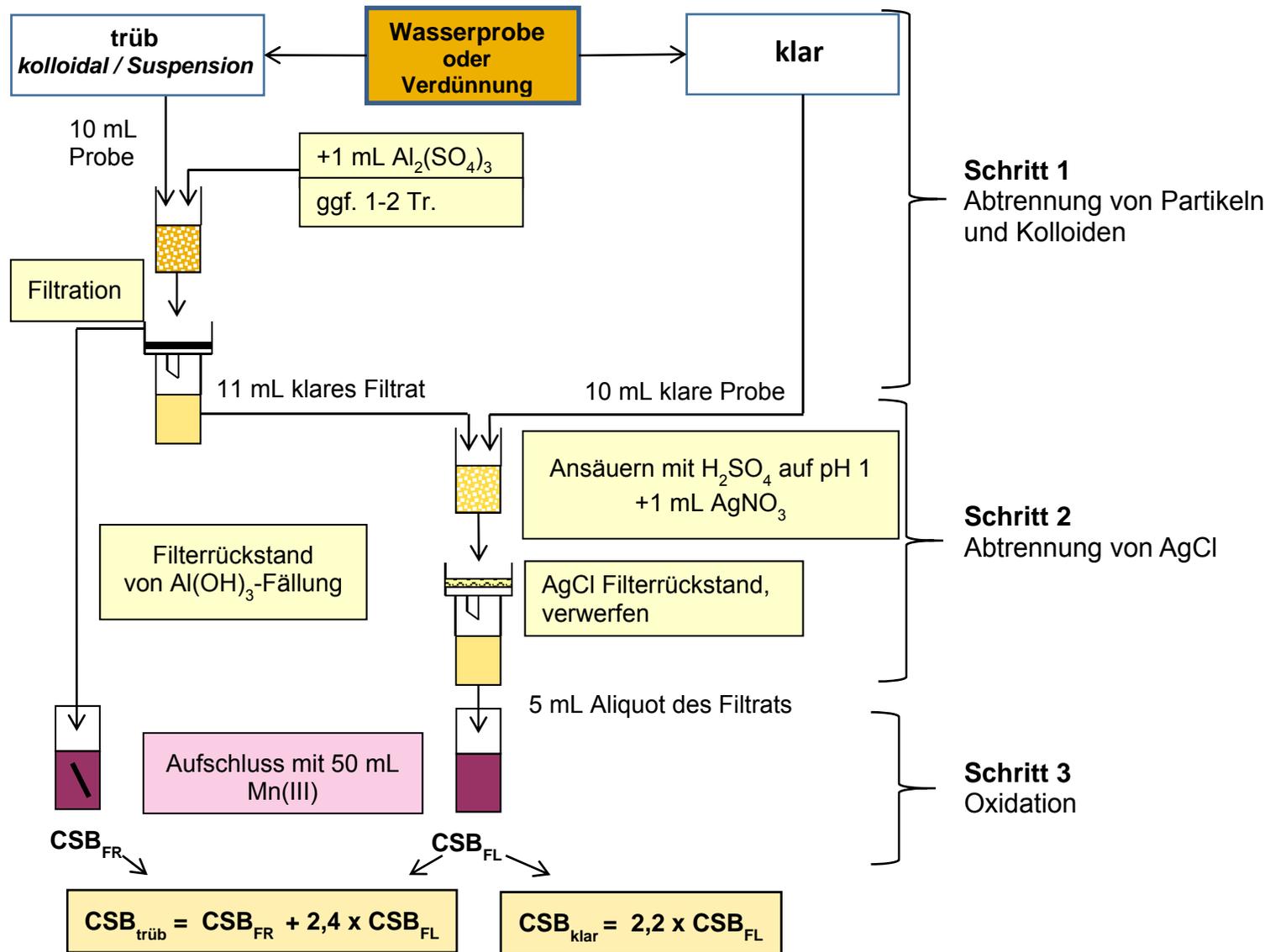


Abb.19: Fließschema der optimierten Mn(III)-Methode zur CSB Bestimmung

### 3.4 CSB Bestimmung von Abwasserproben mit der Mn(III)/Ag-Methode

#### 3.4.1 WFR der Fraktionen $CSB_{FR}$ und $CSB_{FL}$ von Abwasserproben

Mit der entwickelten Methode wurden Abwasserproben unterschiedlicher Herkunft analysiert. Im ersten Schritt wurden die beiden Fraktionen  $CSB_{FR}$  und  $CSB_{FL}$  einer kommunalen Abwasser- und einer Deponiesickerwasserprobe sowohl mit dem Mn(III)-Reagenz als auch mit Cr(VI)/Hg aufgeschlossen. Diese Ergebnisse wurden mit denen verglichen, die erhalten wurden, wenn die Abwasserproben ohne weitere Probenvorbehandlung nach DIN 38409-41 aufbereitet wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: CSB-Bestimmung der zwei Fraktionen  $CSB_{FR}$  und  $CSB_{FL}$  nach Probenaufbereitung eines kommunalen und eines industriellen Abwassers mit der entwickelten Methode. Oxidation mit Mn(III) (n=2) und Cr(VI)/Hg (n=1) Reagenzien im Vergleich zur Standardmethode DIN 38409-41 (1980).

| Kommunales Abwasser    |                     |             |                           |                     |                    |             |                           |
|------------------------|---------------------|-------------|---------------------------|---------------------|--------------------|-------------|---------------------------|
|                        | Cr/Hg               |             |                           | Mn/Ag               |                    |             |                           |
|                        | $\bar{X}$<br>(mg/L) | VT<br>(%)   | WFR <sub>DIN</sub><br>(%) | $\bar{X}$<br>(mg/L) | S <sub>R</sub> (%) | VT<br>(%)   | WFR <sub>DIN</sub><br>(%) |
| $CSB_{FR}$             | 535                 | <b>74.7</b> | 74.7                      | 405                 | 1.1                | <b>73.6</b> |                           |
| $CSB_{FL}$             | 181                 | <b>25.3</b> | 25.3                      | 146                 | 8.4                | <b>26.4</b> |                           |
| $CSB_{FR+FL}$          | <b>716</b>          | 100         | <b>100</b>                | <b>550</b>          | <b>3.0</b>         | 100         | <b>76.9</b>               |
| $CSB_{DIN}$            | <b>715</b>          |             | 100                       |                     |                    |             | 100                       |
| Industrielles Abwasser |                     |             |                           |                     |                    |             |                           |
|                        | Cr/Hg               |             |                           | Mn/Ag               |                    |             |                           |
|                        | $\bar{X}$<br>(mg/L) | VT<br>(%)   | WFR <sub>DIN</sub><br>(%) | $\bar{X}$<br>(mg/L) | S <sub>R</sub> (%) | VT<br>(%)   | WFR <sub>DIN</sub><br>(%) |
| $CSB_{FR}$             | 256                 | <b>9.3</b>  | 10.6                      | 224                 | 2.88               | <b>10.1</b> |                           |
| $CSB_{FL}$             | 2510                | <b>90.7</b> | 92.6                      | 1992                | 1.17               | <b>89.9</b> |                           |
| $CSB_{FR+FL}$          | <b>2766</b>         | 100         | <b>102</b>                | <b>2216</b>         | <b>0.76</b>        | 100         | <b>81.8</b>               |
| $CSB_{DIN}$            | <b>2710</b>         |             | 100                       |                     |                    |             | 100                       |

VT: Verteilung des  $CSB_{ges}$  ( $CSB_{FR+FL}$ ) auf die beiden Fraktionen  $CSB_{FR}$  und  $CSB_{FL}$

WFR<sub>DIN</sub>: Wiederfindungsrate des CSB in den Fraktionen im Vergleich zum  $CSB_{DIN}$

Im Bereich der analytischen Schwankungsbreite waren die Ergebnisse für die Verteilung der CSB-Gehalte auf die beiden Fraktionen  $CSB_{FR}$  und  $CSB_{FL}$  bei beiden Aufschlussmethoden gleich. Für das kommunale Abwasser wurden ca. 75% des CSB im Filterrückstand und 25%

des CSB im Filtrat gefunden. Im Industriellen Abwasser war die Verteilung gegenteilig, 90% des CSB wurde im Filtrat ( $CSB_{FL}$ ) und 10% im Filtrerrückstand ( $CSB_{FR}$ ) bestimmt. Bei der Oxidation mit Cr(VI)/Hg war die WFR des Gesamt-CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) im Vergleich zur DIN-Methode für das kommunale Abwasser 100% und für das industrielle Abwasser 102%. Dieses Ergebnis zeigt, dass die entwickelte Probenvorbereitung zur Eliminierung des Chlorids die CSB-Gehalte in den Proben nicht verringerte. Bei der Oxidation mit Mn(III) waren die WFR im Vergleich zur DIN-Methode geringer. Für die kommunale Abwasserprobe wurde eine WFR von 77% und für die industrielle Abwasserprobe von 82% erhalten. Diese WFR waren etwas niedriger als die mittlere WFR von 87% für den KHP-Standard.

### **3.4.2 Analyse von Abwasserproben im Labor des IOENC**

Die CSB-Werte von verschiedenen Abwasserproben (4 kommunale Abwässer, 3 industrielle Abwässer und 2 Deponiesickerwasserproben, Probenliste siehe Tab. 6 Anhang), die mit der Mn(III)-Methode nach Standardarbeitsanweisung bestimmt wurden, zeigten eine hohe Korrelation ( $R^2 = 0.9935$ ) mit den CSB-Werten, die nach DIN 38409-41 (1980) bestimmt wurden (Abb. 20). Die mittlere WFR aller Abwasserproben lag bei 78,1% ( $\pm 5.2\%$ ). Dies zeigt, dass die im Vergleich zur DIN-Methode niedrigeren WFR für die getesteten Abwasserproben reproduzierbar waren.

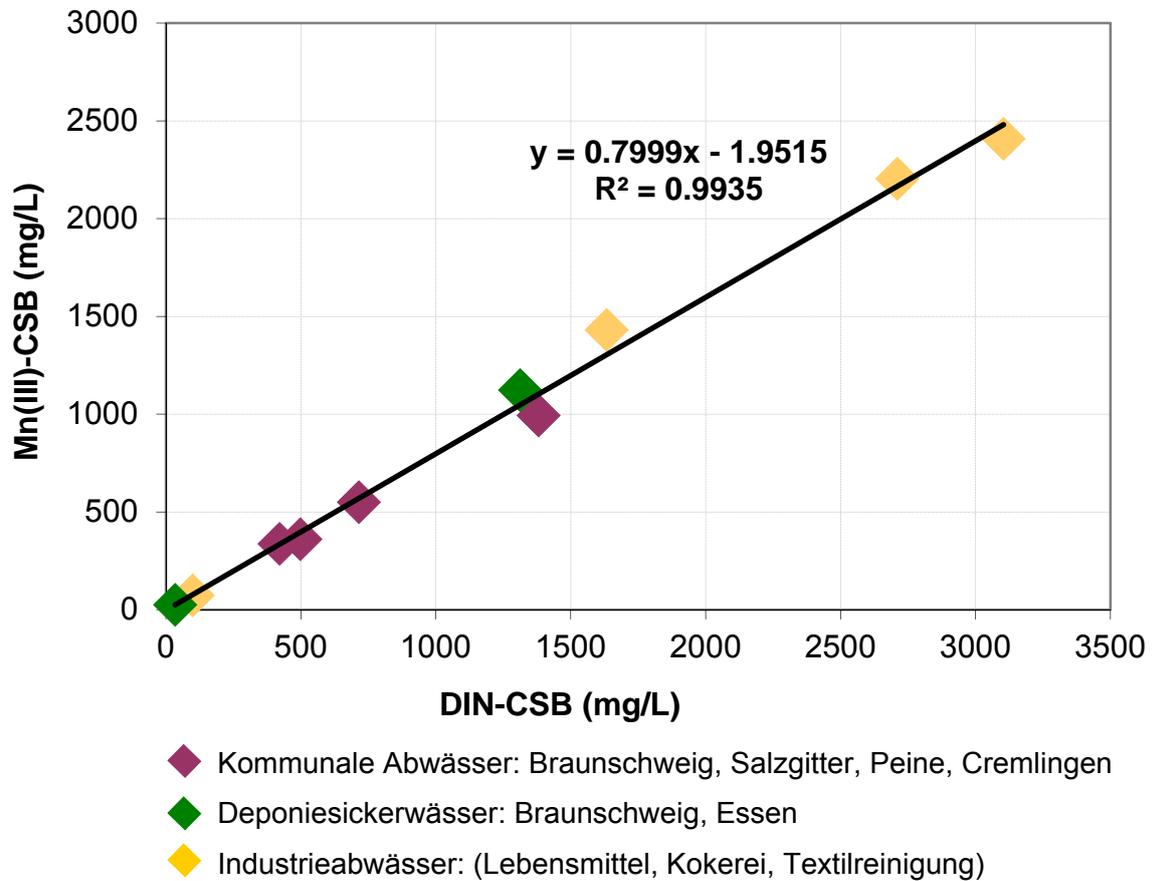


Abb. 20: Korrelation des mit der entwickelten Mn(III)-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB von verschiedenen Abwasserproben (CSB-Gehalte 34-3100 mg/L, Chlorid-Gehalte 50-1600 mg/L,  $n=2$ ).

Des Weiteren wurden zwei Abwasserproben mit einem geeignet hohen CSB-Gehalt jeweils in verschiedenen Verdünnungsstufen sowohl mit der Mn(III)-Methode als auch mit der DIN-Methode analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten eine hohe Linearität ( $R^2 = 0,9992$ ) für die industrielle und  $0,9851$  für die kommunale Abwasserprobe (Abb. 21). Dies zeigt, dass die Methode auch für verschiedene Verdünnungen einer Probe reproduzierbare Ergebnisse liefert.

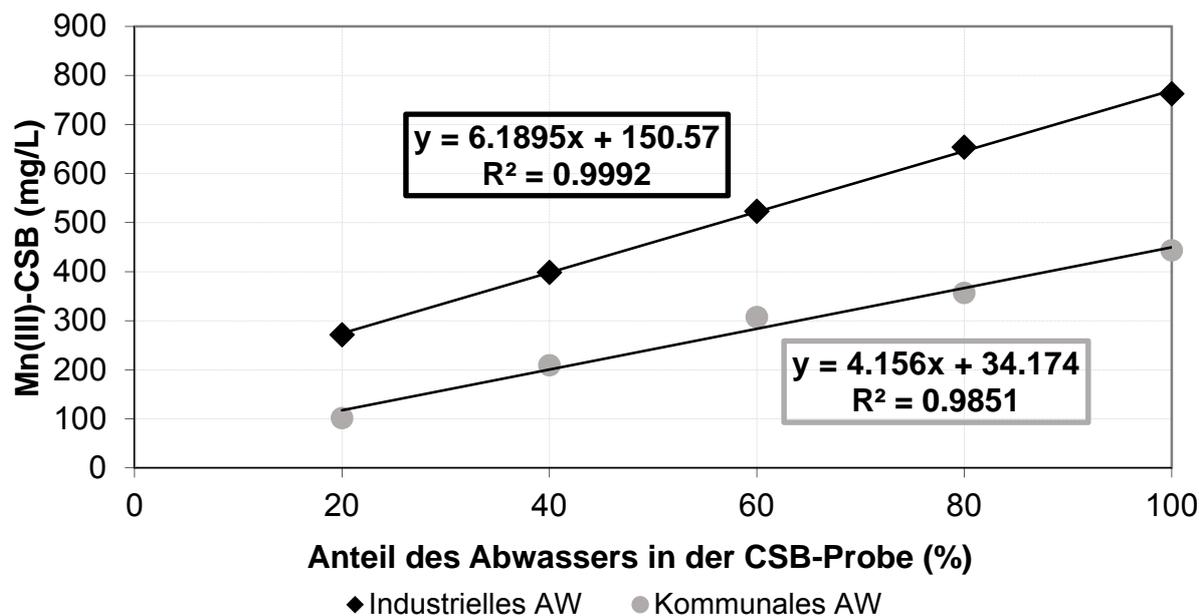


Abb. 21: Lineare Korrelation der CSB-Gehalte einer Verdünnungsreihe einer industriellen (A. GmbH) und einer kommunalen Abwasserprobe (Cremlingen) nach Aufarbeitung mit der entwickelten Mn(III)-Methode.

Außerdem wurde die Wiederholbarkeit der Methode durch 4 bis 5 parallele Ansätze von 3 verschiedenen Abwasserproben (2 kommunale Abwässer und 1 Deponiesickerwasser) getestet (Tab. 5).

Tab. 5: Wiederholbarkeit der CSB-Bestimmung mit der Mn(III)-Methode, einschließlich der Probenvorbereitungsschritte 1 und 2.

|                                   |        | Kommunales<br>Abwasser<br>A<br>N = 4 | Kommunales<br>Abwasser<br>B<br>N = 5 | Deponie-<br>sickerwasser<br>N = 5 |
|-----------------------------------|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| $\bar{X}$ (CSB <sub>FR</sub> )    | (mg/L) | 339                                  | 391                                  | 355                               |
| S                                 | (mg/L) | 8.40                                 | 5.86                                 | 9.96                              |
| S <sub>R</sub>                    | (%)    | <b>2.48</b>                          | <b>1.50</b>                          | <b>2.81</b>                       |
| $\bar{X}$ (CSB <sub>FL</sub> )    | (mg/L) | 238                                  | 101                                  | 566                               |
| S                                 | (mg/L) | 32.3                                 | 21.2                                 | 25.5                              |
| S <sub>R</sub>                    | (%)    | <b>13.6</b>                          | <b>21.0</b>                          | <b>4.50</b>                       |
| $\bar{X}$ (CSB <sub>FR+FL</sub> ) | (mg/L) | 577                                  | 493                                  | 921                               |
| S                                 | (mg/L) | 29.5                                 | 20.8                                 | 33.3                              |
| S <sub>R</sub>                    |        | <b>5.12</b>                          | <b>4.22</b>                          | <b>3.61</b>                       |

Die CSB-Ergebnisse für die Filtrerrückstände ( $CSB_{FR}$ ) hatten dabei mit  $S_R$ -Werten von 1,5 – 2,8% eine deutlich höhere Reproduzierbarkeit als die Ergebnisse für die Filtrate ( $CSB_{FL}$ ) mit  $S_R$ -Werten von 4,5 – 21%. Bezogen auf den Gesamt CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) zeigten die Ergebnisse mit  $S_R$ -Werten von 3,6 – 5,1% eine gute Reproduzierbarkeit der entwickelten Methode.

### **3.4.3 Untersuchung von Abwasserproben durch Partnerlaboratorien**

Die Standardarbeitsanweisung für die entwickelte Methode wurde Partnerlaboratorien in der Türkei (Universitäten Konya, Istanbul, Antalya) und Deutschland (Emschergenossenschaft, Kläranlage Braunschweig, Siedlungswasserwirtschaft TUBS) zur Verfügung gestellt, damit sie die Methode in ihren Laboratorien mit eigenen Proben testen.

Die Ergebnisse der Analysen von zwei kommunalen und einer industriellen Abwasserprobe der Universitäten Konya und Istanbul korrelierten gut ( $R^2 = 0,9941$ ) mit den Analyseergebnissen von Abwasserproben im Labor des IOENC (Abb. 22). Die WFR des Mn(III)-CSB im Vergleich zum DIN-CSB lagen zwischen 75,9% und 78,4% und damit im Bereich der mittleren WFR der Abwasseranalysen des IOENC (3.4.2). Die Universität Antalya hatte Wasserproben eines Flusses und eines künstlichen Teichs untersucht. Für die Flussprobe wurde mit der Cr(VI)/Hg-Methode ein CSB von 60 mg/L bestimmt und mit der Mn(III)-Methode von 49,5 mg/L. Die WFR lag damit bei 82,5% und damit im Bereich der WFR der eigenen Abwasseranalysen. Für die Teichwasserprobe waren die Abweichungen von 3 Parallelbestimmungen sowohl des Cr(VI)/Hg CSB und als auch des Mn(III)-CSB sehr hoch, was auf die Inhomogenität des Probenmaterials deutet. Diese Ergebnisse wurden daher nicht weiter berücksichtigt.

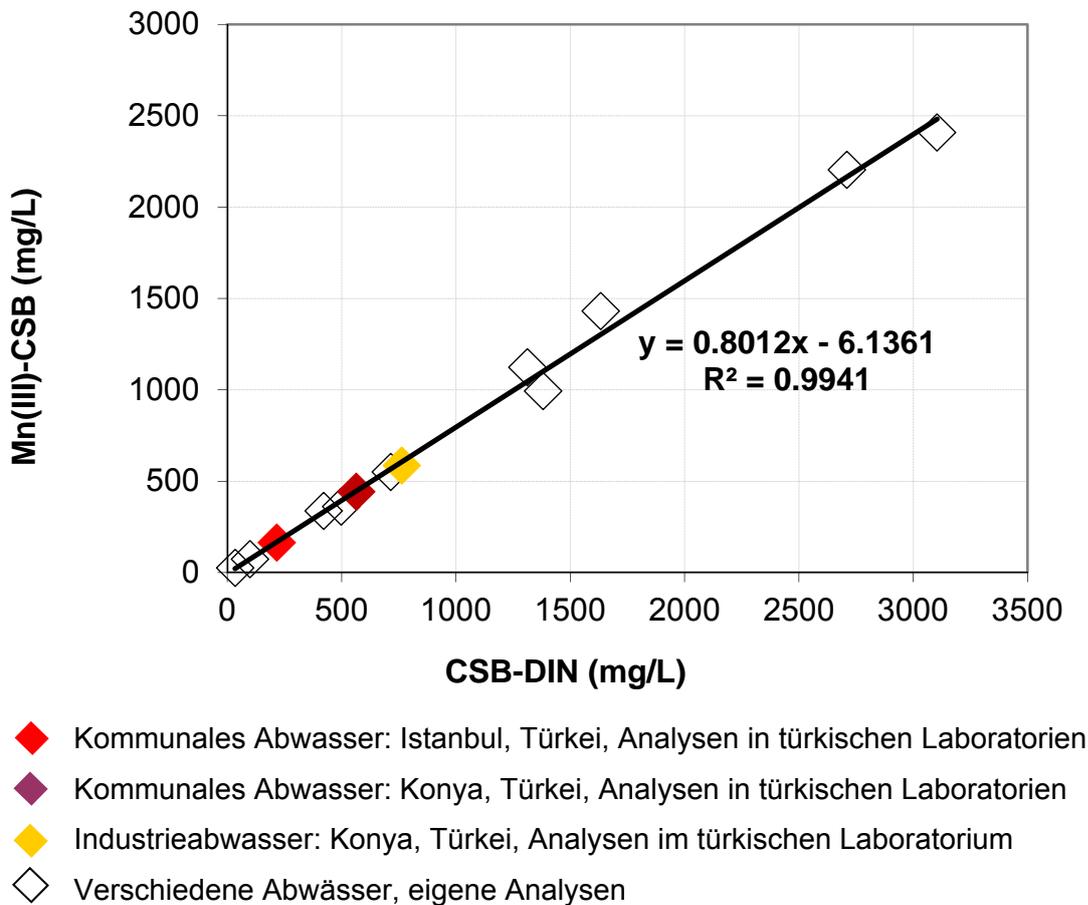


Abb. 22: Korrelation des mit der Mn(III)/Ag-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB durch Partnerlaboratorien der Universität Necmettin Erbakan, Konya, der Technischen Universität Yildiz, Istanbul und durch das eigene Laboratorium des IOENC.

Von den deutschen Partnerlaboratorien hat die EmscherG eine lange Reihe von Abwasserproben sehr unterschiedlicher Herkunft (von der Fleischverarbeitung bis zur chemischen Industrie, Probenliste siehe Tab. 7 Anhang) im Rahmen ihrer Masterarbeit durch eine Studentin untersuchen lassen. Die anderen beiden Laboratorien konnten aufgrund zu hoher Laborauslastung durch ihre sonstigen Aufgaben die Einarbeitung in eine neue Methode nicht leisten und lieferten daher keine Daten. Die Analysen im Labor der EmscherG wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. Die CSB-Ergebnisse sind in Abb. 23 und Abb. 24 dargestellt. In Abb. 23 wurden die Ergebnisse von Proben, deren CSB-Gehalte nach DIN im Bereich von 38 bis 4.010 mg CSB/L und damit im Konzentrationsbereich der im IOENC durchgeführten Abwasseranalysen lagen, zusammengefasst. Die lineare Regression der

Daten zeigt, dass die Ergebnisse mit einer Korrelation von ( $R^2=0,9866$ ) stärker streuten als bei den Analysen des IOENC ( $R^2=0,9935$ ).

Die mittlere WFR lag mit 71,4% niedriger als bei den Analysen des IOENC und der türkischen Partnerlaboratorien und die  $S_R$  war mit 12,3% ebenfalls deutlich höher. Insgesamt war die Zahl der untersuchten Proben im Vergleich zu den im IOENC untersuchten Proben größer und die Herkunft der Abwässer sehr unterschiedlich (siehe Anhang, Tab. 7), was zu der größeren Varianz der Daten beigetragen haben kann.

Aber auch bei alleiniger Berücksichtigung der Mn(III)-CSB-Werte kommunaler Abwasserproben ( $n=6$ ) wiesen die im Laboratorium der EmscherG bestimmten Werte bei einer mittleren WFR von 70,4% eine deutlich größere Varianz ( $S_R = 17,2\%$ ) auf als die Mn(III)-CSB-Werte, die durch das IOENC von 4 verschiedenen kommunalen Abwasserproben und durch die türkischen Partnerlaboratorien von 3 kommunalen Abwasserproben zusammen erhalten wurden. Hier betrug die mittlere WFR = 76,1% und die  $S_R$  nur 3,9%.

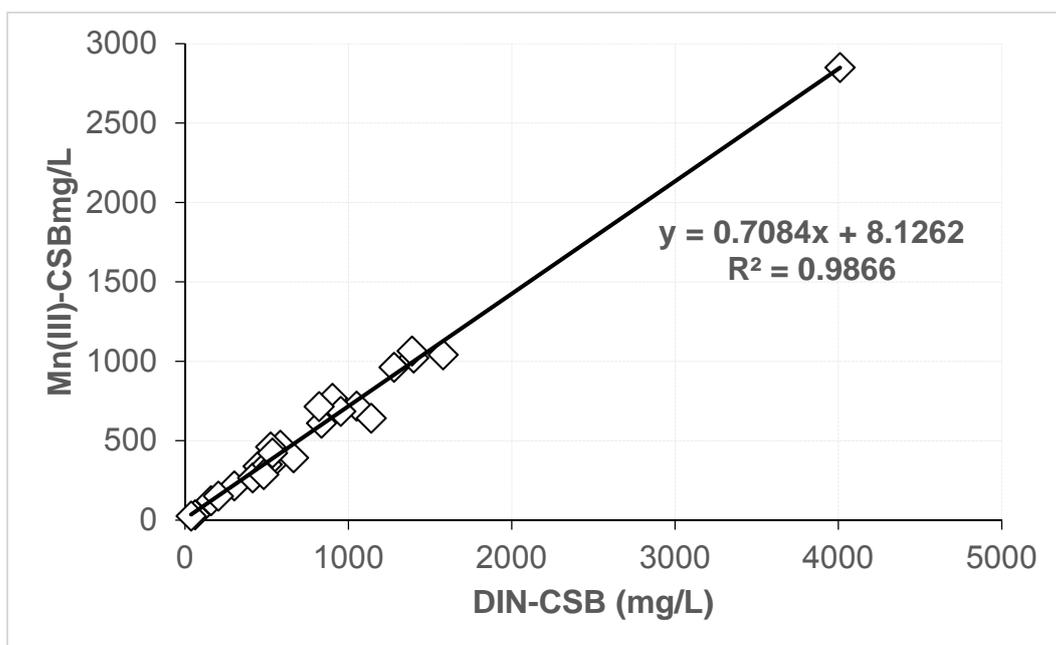


Abb. 23: Korrelation des mit der Mn(III)/Ag-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) von Abwasserproben durch das Laboratorium der EmscherG mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB im Bereich von 38 – 4100 mg/L.

In Abb. 24 wurden mit wenigen Ausnahmen alle im Laboratorium der EmscherG analysierten Abwasserproben unter Hinzunahme von 6 Proben, dargestellt deren DIN-CSB-Gehalte im Bereich von 9.000 – 25.000 mg/L lagen. Die mittlere WFR aller Mn(III)-CSB-Werte lag in diesem Fall bei 71,1% mit einer hohen  $S_R$  von 17,0%. 3 der insgesamt 37 untersuchten Proben wurden nicht in Abb. 24 aufgenommen. Bei einer Probe lag der CSB bei 78.700 mg/L und

damit weit oberhalb des CSB-Bereichs der übrigen Proben. Für diese Probe war die WFR 67%. Bei zwei weiteren Proben mit sehr hohen CSB-Gehalten (93.000 und 178.000 mg/L) und einer Probe aus der Farben und Lackindustrie lagen die WFR weit über 100%. Die sehr große Verdünnung der Proben, die vor der Probenaufbereitung erforderlich war, bzw. der große Anteil an suspendierten Feststoffen hat bei diesen Proben vermutlich zu den starken Abweichungen von Mn(III)/Ag- und DIN-CSB geführt, zumal der DIN-CSB als Referenzwert von einem Laboranten der EmscherG im Rahmen der täglichen Routineanalytik bestimmt wurde, während Mn(III)/Ag-CSB-Bestimmungen unabhängig davon durch die Studentin durchgeführt wurden. Dabei kann insbesondere die Verdünnung von Proben mit hohen Anteilen an suspendierten Partikeln aufgrund unterschiedlicher Handhabung durch verschiedene Personen zu großen Abweichungen führen. Diese Tatsache ist vermutlich auch ein wesentlicher Grund dafür, dass die im Laboratorium der EmscherG bestimmten Werte insgesamt sehr viel stärker streuten als die des IOENC und der türkischen Laboratorien.

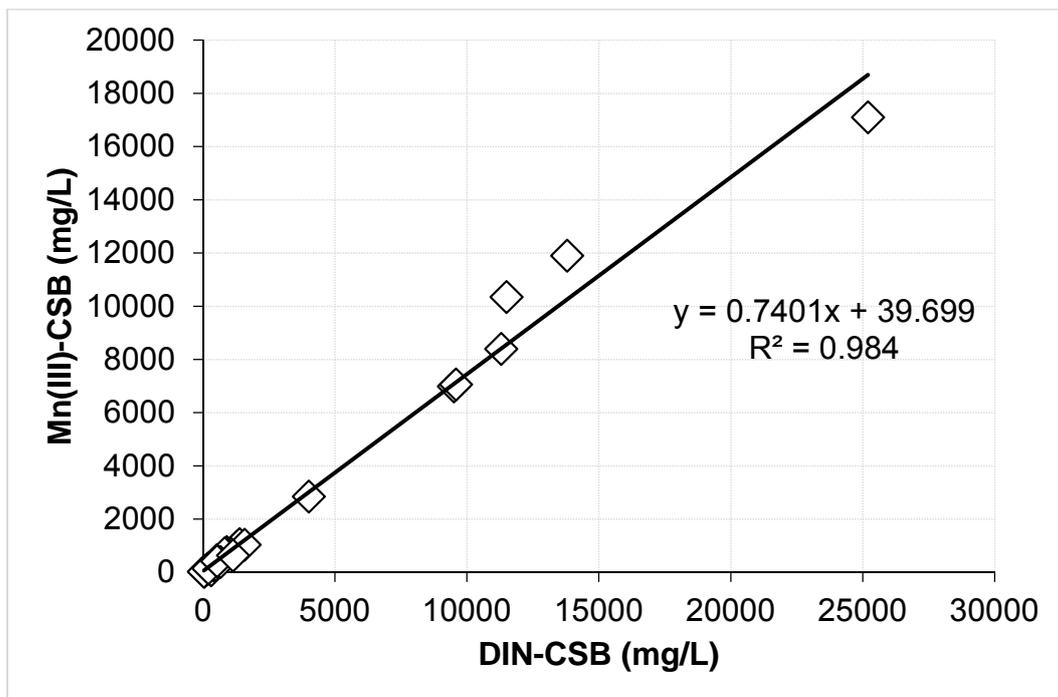


Abb. 24: Korrelation des mit der Mn(III)/Ag-Methode bestimmten CSB ( $CSB_{FR} + CSB_{FL}$ ) von 34 Abwasserproben durch das Laboratorium der EmscherG mit dem nach DIN 38409-41 (1980) bestimmten CSB.

Die im Mittel geringere WFR von 71,1% bei der Bestimmung des Mn(III)-CSB im Laboratorium der EmscherG im Vergleich zur Bestimmung des mittleren WFR von 78,1% im Laboratorium des IOENC spiegelt sich auch in geringeren WFR eines KHP-Standards (200 mg CSB/L) von 79% (n=9) mit einer  $S_R$  von 4,2% im Laboratorium der EmscherG wider. Dabei wurde der Aufarbeitungsschritt 2 zur Chlorideliminierung in die Bestimmung mit einbezogen. Im IOENC

wurde bei Einbeziehung der Chlorideliminierung eine mittlere WFR des KHP-Standards von 84,1% mit einer  $S_R$  von 2,1% erhalten. Die Konzentrationsbestimmung des Reagenzes ergab eine mittlere Konzentration von  $0,0089 \pm 0,97\%$  ( $n=9$ ). Dieser Mittelwert lag etwas unter dem im Laboratorium des IOENC bestimmten Mittelwerts von  $0,0090\% \pm 1,3\%$  ( $n=93$ ) jedoch noch im Schwankungsbereich der Werte des IOENC. Für die Extinktion des Reagenzes bei 514 nm wurde ein Mittelwert von  $1,273 \pm 0,69\%$  ( $n=8$ ) ermittelt, der auch nur geringfügig über dem Wert des IOENC von  $1,270 \pm 0,47\%$  ( $n=18$ ) lag. Daher sind die geringeren WFR im Laboratorium der EmscherG vermutlich nicht auf eine zu niedrige Konzentration an Mn(III) im Reagenz zurückzuführen. Bei der Mn(III)-Reagenzherstellung im Laboratorium der EmscherG wurde jedoch die Konzentration der Schwefelsäure in der  $MnSO_4/H_2SO_4$ -Lösung mittels Dichtebestimmung nicht kontrolliert. Da die Konzentration der Schwefelsäure einen erheblichen Einfluss auf den Siedepunkt der Aufschlusslösung hat, und die Hersteller jeweils nur ungefähre Angaben (z.B.  $\geq 95\%$ ) für die Schwefelsäuregehalte machen, und diese von Hersteller zu Hersteller auch unterschiedlich sind, könnte eine zu geringe oder zu hohe Schwefelsäurekonzentration eine Ursache für die geringeren WFR sein. Im Laboratorium der EmscherG wurde auch festgestellt, dass Unterschiede bei den Blindwerten bei DIN-CSB, die durch unterschiedliche Chargen an Schwefelsäure verursacht wurden, mit Unterschieden der bestimmten Mn(III)-Konzentration korrelierten, wobei das Mn(III)-Reagenz jeweils mit der entsprechenden Schwefelsäure-Charge hergestellt wurde. Dies weist darauf hin, dass auch die Qualität der verwendeten Schwefelsäure einen Einfluss auf die Reagenzqualität und damit die Ergebnisse hatte.

### **3.4.5 CSB-Bestimmung im Konzentrationsbereich unter 50 mg/L**

Beim Aufschluss eines KHP-Standards lag die Bestimmungsgrenze der entwickelten Methode ohne weitere Probenaufbereitung bei 20 mg CSB/L. Bei einer Konzentration von 20 mg/L betrug die Volumendifferenz bei der Titration im Vergleich zum Blindwert nur noch ca. 1 mL und der Wert für die  $S_R$  stieg von Werten  $\leq 3\%$  für KHP-Standard mit einem CSB  $\geq 50$  mg/L auf 8% an.

Bei CSB-Bestimmungen von realen Wasserproben mit einem CSB unter 50 mg/L stieß die entwickelte Methode an ihre Grenzen, da sich der Gesamt-CSB in der Regel aus den beiden Fraktionen  $CSB_{FR}$  und  $CSB_{FL}$  zusammensetzt. Das bedeutet, dass der CSB jeder Fraktion nicht  $< 20$  mg/L sein darf. Dies zeigte sich bei Bestimmung des Mn(III)-CSB von 3 Ablaufproben von kommunalen Kläranlagen mit CSB-Gehalten  $< 35$  mg/L. Hier wurden WFR von deutlich über 100% erhalten.

Daher wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um auch Wasserproben im niedrigen Konzentrationsbereich mit der Methode erfassen zu können. U.a. wurde die Methode der

Standardaddition am Beispiel einer Kläranlagenablaufprobe getestet. Dabei wurde zusätzlich zur normalen Probe eine Probe mit einem KHP-Standard höherer Konzentration aufgestockt und mit der Mn(III)/Ag-Methode aufgearbeitet. Aus den beiden Analysenwerten wurde der ursprüngliche Gehalt der Probe durch Extrapolation berechnet. Dabei blieb jedoch die Notwendigkeit, die normale Probe mit der entsprechenden Unsicherheit durch die geringe Volumendifferenz zum Blindwert zu titrieren. Für eine Kläranlagenablaufprobe (DIN-CSB = 34 mg/L) ergab sich bei Anwendung des Standardadditionsverfahren beim Mn(III)/Ag-CSB eine WFR von 70,8% im Vergleich zum DIN-CSB. Ohne Standardaddition war die WFR bei der getesteten Probe mit 78,4% jedoch höher und lag in diesem Fall damit sogar im Bereich des Mittelwerts der vom IOENC analysierten Abwasserproben. Ein Vorteil durch das Verfahren konnte damit nicht festgestellt werden, zumal das Verfahren der Standardaddition in der Analytik in der Regel dann sinnvoll angewendet wird, wenn das analytische Signal stark durch die Probenmatrix beeinflusst wird (hoher Blindwert durch die Probenmatrix z.B. bei der Photometrie oder der Atomabsorptionsspektrometrie). Das Messsignal der Probe ist in diesen Fällen durch die Matrix im Vergleich zum richtigen Wert erhöht und liegt im empfindlichen Messbereich der Methode (Brink et al. 2012). Diese Bedingungen lagen bei Proben mit niedrigem CSB-Gehalt nicht vor, sondern die Titrationsvolumina als Messwert waren nur sehr klein und damit entsprechend ungenau.

Deshalb wurde versucht, die Volumina bei der Titration zu erhöhen und damit die Auflösung der Messwerte zu verbessern. Dazu wurde die Mn(III)-Konzentration auf 1/5 reduziert. Die Konzentration der Schwefelsäure wurde jedoch nicht verändert, um die Siedetemperatur konstant zu halten. Für KHP-Standards im Konzentrationsbereich von 5 mg/L bis 25 mg/L wurden jedoch nur stark streuende Ergebnisse mit einer relativ geringen linearen Korrelation ( $R^2 = 0,9125$ ) erhalten (Abb. 25). Die Ursache hierfür lag vermutlich darin, dass der Endpunkt bei der Titration wegen eines nur sehr schleppenden Farbumschlags nur sehr schlecht zu erkennen war. An einer weiteren Optimierung der Endpunkterkennung konnte im Rahmen der Projektlaufzeit nicht mehr gearbeitet werden.

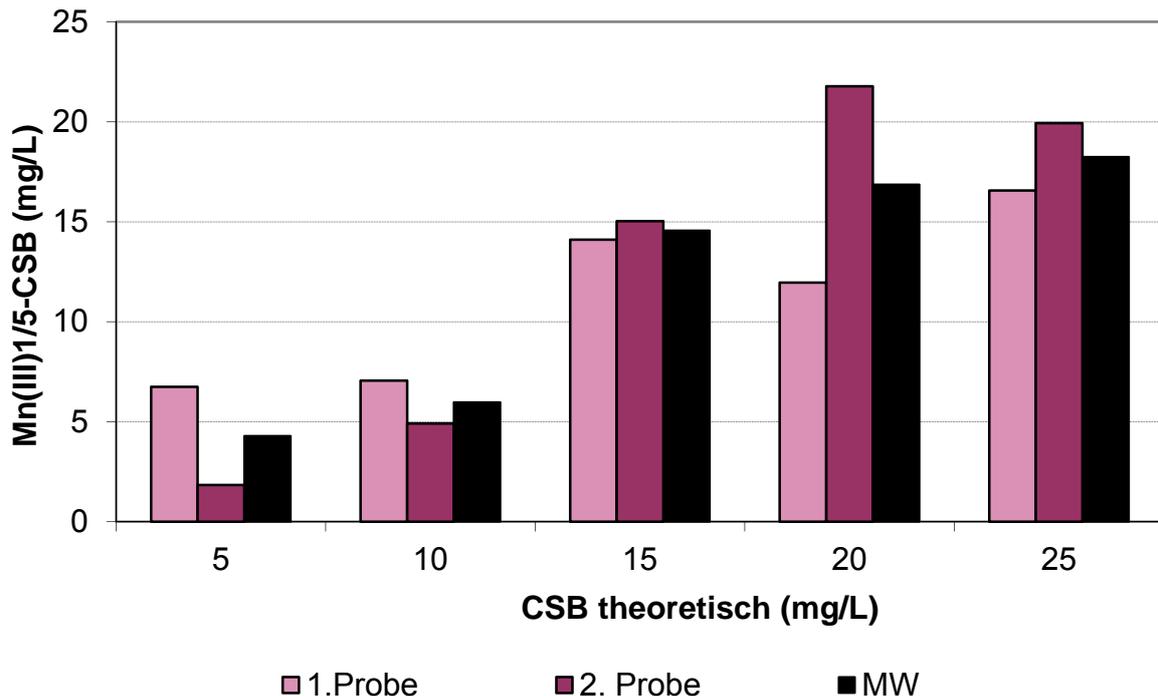


Abb. 25: CSB-Bestimmung von KHP-Standardlösungen mit einem 1/5 konzentrierten Mn(III)-Reagenz ( $c=0,0018 \text{ mol/L}$ ).

### 3.5 Verwendung von Gefahrstoffen und prioritären Stoffen in Normungsvorschriften

Auf Grundlage der Rechercheergebnisse wurde für die Bereiche Wasserbeschaffenheit und Bodenbeschaffenheit jeweils eine Datei angelegt (siehe Excel-Dateien: a) Verwendung prioritärer Stoffe und Gefahrstoffe in Normungsvorschriften\_Wasserbeschaffenheit.xls; b) Verwendung prioritärer Stoffe und Gefahrstoffe in Normungsvorschriften\_Bodenbeschaffenheit.xls). Für den Bereich Luftbeschaffenheit wurden keine relevanten Normen gefunden. In den beiden Excel-Dateien wurde für jeden relevanten Stoff ein eigenes Excel-Datenblatt erstellt. Im Kopf des jeweiligen Excel-Datenblattes findet sich die Bezeichnung des Stoffes mit seiner Einstufung nach REACH (2006) oder WRRL (EU 2008) und den Angaben zur Toxikologie aus der ECHA Datenbank. Darunter wurden die recherchierten Normen mit Dokumentnummer und Ausgabemonat und -jahr gelistet, in denen der entsprechende Stoff Verwendung findet. Für jede gelistete Norm wurden Informationen zum Anwendungsbereich, dem Verwendungszweck des Stoffes und der jeweiligen Verwendungsmenge zusammengestellt. Ergänzt wurde die Zusammenstellung durch die Anzahl der Suchergebnisse in der Suchmaschine Google Scholar und der Literaturdatenbank SciFinder®.

Eine kurze Zusammenfassung der Rechercheergebnisse mit Auflistung der in den Normungsvorschriften gefundenen Gefahrstoffen nach REACH Annex XIV (REACH 2006) und

WRRL (2008) und der Normenanzahl aus den Bereichen Wasser- und Bodenbeschaffenheit enthält Tab. 6. Die größte Anzahl an Normen wurde für den prioritären Stoff Quecksilber gefunden. Neben der Verwendung von Quecksilberchlorid als Komplexbildner zur Eliminierung von Chlorid beim CSB, wird Quecksilber in zahlreichen Normen zur Konservierung von Proben (Verhinderung mikrobiologische Veränderungen) und als Quecksilber-Tropfelektrode für die Polarographie aufgeführt. Dass die Substitution beim CSB möglich ist, wurde mit der Methodenentwicklung in diesem Projekt gezeigt. Kaliumdichromat wird außer für den CSB noch als Oxidationsmittel im Bereich der biologischen Analytik von Kieselalgen verwendet und hat des Weiteren Bedeutung als Ursubstantz für Reduktionsmittel. Einen direkten Ersatzstoff für die Ursubstantz Kaliumdichromat gibt es nicht. Hier ist die indirekte Titerbestimmung unter Verwendung von Kaliumpermanganat und Natriumoxalat als Ursubstantz möglich, wie sie auch für die Titerbestimmung im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurde. Als Gefahrstoff nach REACH Annex XIV wird Formaldehyd auch in einer größeren Anzahl von Normen aufgeführt. Seine Verwendung ist dort als Konservierungsmittel zur Verhinderung mikrobiologischer Veränderungen vorgesehen. Die Schwermetalle und prioritären Stoffe Blei und Cadmium werden nur noch in relativ wenigen Normen verwendet. Cadmium hat dabei im wesentlichen Bedeutung für die Reduktion von Nitrat zu Nitrit und in einer Norm als Referenzsubstantz. Blei hat kaum Bedeutung und wird nur noch zur Detektion von Sulfid verwendet. Die organischen Substanzen und prioritären Stoffe Fluoranthren und DEHP werden nur jeweils in einer Norm als Referenzsubstanzen verwendet. In der Funktion als Referenzsubstantz ist ein Ersatz nicht möglich.

Neben Quecksilber und Kaliumdichromat sind insbesondere die chlorierten Lösungsmittel Chloroform und Dichlormethan in einer relativ großen Anzahl von Normungsvorschriften noch Bestandteil der Methoden. Chloroform wird in insgesamt 5 Normen zum einen als Extraktionsmittel in der Wasseranalytik für die Bestimmung von anionischen Tensiden durch den Methylenblauindex und zum anderen zur Bestimmung des Phenolindex verwendet. Dichlormethan wird in insgesamt 8 Normen als Extraktions- und Elutionsmittel für die organische Rückstandsanalytik von PAK, Pflanzenschutzmitteln und polybromierten Diphenylethern vorgesehen. Im Bereich der Normen, die noch Chloroform und Dichlormethan verwenden, erscheint das größte Potential für die weitere Erarbeitung alternativer Methoden zu liegen, da die Methoden relativ häufig Verwendung finden und in der Regel größere Volumina (> 50 mL) an Lösungsmittel pro Analyse benötigen. Im Bereich der Substitution von toxikologisch kritischen Lösungsmitteln wurden vom IOENC in der Vergangenheit schon einige Arbeiten durchgeführt (Koinecke et al. 1994, Eickhoff und Kreuzig 2004).

Tab. 6: Zusammenfassung der Rechercheergebnisse in Perinorm (2017) zu Normungsvorschriften, die prioritäre Stoffe nach WRRL oder Gefahrstoffe nach REACH Annex XIV verwenden. Details siehe Excel-Dateien: a) Verwendung prioritärer Stoffe und Gefahrstoffe in Normungsvorschriften\_Wasserbeschaffenheit.xls; b) Verwendung prioritärer Stoffe und Gefahrstoffe in Normungsvorschriften\_Bodenbeschaffenheit.xls)

| <b>Stoff-<br/>bezeichnung</b> | <b>Anzahl an<br/>Normen aus dem<br/>Bereich Wasser-<br/>beschaffenheit</b> | <b>Anzahl an<br/>Normen aus dem<br/>Bereich Boden-<br/>beschaffenheit</b> | <b>Hauptverwendungs-<br/>zwecke</b>   |
|-------------------------------|--|---|---|
| Chloroform                    | 4  | 1   | Fumigation (Ökotoxikologie)<br>Extraktionsmittel                                    |
| Dichlormethan                 | 8  | 2   | Extraktions-, Elutionsmittel  |
| Formaldehyd                   | 7  | 2   | Konservierung von Proben  |
| Quecksilber                   | 11   | 1   | Konservierung von Proben,<br>Tropfelektrode,<br>Komplexierung von Chlorid<br>im CSB |
| Kaliumdichromat               | 7  | 2   | Oxidationsmittel,<br>Urtitersubstanz,<br>Referenzsubstanz                           |
| Cadmium                       | 3  | 3   | Reduktion von Nitrat zu<br>Nitrit, Referenzsubstanz                                 |
| Blei                          | 2  | -   | Detektion von Sulfid als<br>Störion   |
| Natriumchromat                | 1  | -   | Trennung von Ba, Ra, Pb<br>bei Flüssigszintillation                                 |
| Kaliumchromat                 | 3  | -   | Referenzsubstanz, CSB bei<br>hohem Chloridgehalt                                    |
| DEHP <sup>a)</sup>            | 1  | --  | Referenzsubstanz  |
| Fluoranthen                   | 1  |   | Referenzsubstanz  |

a) Diethylhexylphthalat

## 4 Öffentlichkeitsarbeit, Veröffentlichung und Vorträge

Erste Projektergebnisse wurden im September 2015 auf der Jahrestagung der MESAEP (Mediterranean Scientific Association of Environmental Protection) einem internationalen Publikum von Umweltwissenschaftlern aus dem Mittelmeerraum vorgestellt:

*M. Bahadir, M. Kolb, B. Teichgräber (2015): Mercury and dichromate free determination of chemical oxygen demand (COD). Oral presentation at 18th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region of MESAEP in Crete, Greece, 26<sup>th</sup>-30<sup>th</sup> September 2015.*

Im Mai 2016 wurde die Methode im Rahmen eines DWA Forums (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall) auf der Weltleitmesse für Umwelttechnologien IFAT unter dem Titel „The future of COD in wastewater technology“ zur Diskussion gestellt:

*M. Bahadir, M. Kolb, B. Teichgräber (2016): Umweltschonende CSB-Laboranalytik. Oral presentation at IFAT in München, Germany, 30<sup>th</sup> May – 3<sup>rd</sup> June 2016.*

Ende Januar 2017 wurde ein Publikationsentwurf bei „Water Research“, dem Journal der Internationalen Wasser Vereinigung (IWA), unter dem Titel „*Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate*“ zur Veröffentlichung eingereicht, der zur Zeit in der Begutachtung ist. Dieser Entwurf wurde auch dem Projektbeirat zur Kenntnis gegeben und stieß bei den Mitgliedern auf positive Resonanz. Da die Zeitschrift eine multidisziplinäre Leserschaft aus den Bereichen Siedlungswasserwirtschaft, Chemie- und Umweltingenieurwesen, Chemie, Biologie, Limnologie und Mikrobiologie anspricht, wird im Falle der Veröffentlichung ein breites interessiertes Publikum erreicht.

Durch die Beteiligung des Projektbeirates wurde und wird die Methode im Rahmen der Kontakte der Beiratsmitglieder bekannt gemacht. Herr Prof. Teichgräber von der EmscherG informierte u.a. beim Treffen des Zentrums für Wasser- und Umweltforschung der Universität Duisburg-Essen über das Projekt. Außerdem wurde Herr Christof Mainz von der Generaldirektion Umwelt der Europäischen Kommission durch Herrn Prof. Teichgräber im Juni 2015 mit einem Schreiben über die Projektaktivitäten in Kenntnis gesetzt. Des Weiteren wurden von Prof. Teichgräber und Prof. Bahadir Kontakte nach Schweden zu Emma Lundin (Projektmanager des SP Technical Research Institute of Sweden, Göteborg) geknüpft, die an einer schwedischen Initiative zur vorkommerziellen Auftragsvergabe für Hg-freie CSB-Analysenmethoden für Abwasser und Abfallprodukte Ende 2014 beteiligt war und in einer EU-Arbeitsgruppe zur Zukunft des CSB mitwirkt. Da unser Projekt erst im Oktober 2014 gestartet war, war der Zeitpunkt der Ausschreibung für eine Teilnahme durch uns zu früh. Frau Lundin

erhielt von uns nach Fertigstellung den Entwurf der Standardarbeitsanweisung und wurde von Prof. Bahadir telefonisch über die Methodenentwicklung informiert. Als wichtiger Multiplikator wurde auch Dr. Furtmann vom Landesamt für Natur Umwelt und Verbraucherschutz NRW, der als nationaler Vertreter der EU-Arbeitsgruppe zum CSB eingebunden ist, im April 2016 angeschrieben und die Standardarbeitsanweisung der entwickelten Methode zugesendet.

## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Bei der Analyse von Abwasserproben im IOENC mit der entwickelten Mn(III)/Ag-Methode wurden zwar im Vergleich zur Standardmethode mit Cr(VI)/Hg (DIN 38409-41, 1980) keine WFR von 100%, sondern im Mittel von 78% erhalten, die Ergebnisse zeigten jedoch eine hohe Korrelation mit der DIN 38409-41 und eine gute Reproduzierbarkeit. Damit ist es möglich, die mit der neu entwickelten Methode erhaltenen Ergebnisse im Rahmen einer gewissen Schwankungsbreite mit Hilfe eines Faktors auf die Ergebnisse der DIN 38409-41 umzurechnen.

Auch die Anforderung an die Methode, suspendierte Feststoffe mit zu erfassen, wird erfüllt. Die separate Erfassung von Partikeln und Kolloiden im CSB<sub>FR</sub> kann für den Kläranlagenbetrieb sogar von Vorteil sein, da beide Werte, der für die Partikel und der für die gelösten Stoffe, für die Kläranlagenbetreiber von Bedeutung und Interesse sind. Dabei führt die Anwendung der entwickelten nasschemischen Methode sowohl im Hinblick auf den Arbeitsschutz als auch die Abfallentsorgung zu Entlastungen entsprechend der Zielsetzung der EU im Rahmen der EU WRRL (EU 2008) und REACH (2006) sowie der internationalen Entwicklung von Umweltqualitätsstandards. Es konnte auch das Ziel umgesetzt werden, dass die in den Laboratorien vorhandene DIN-Aufschlussapparatur für die Methode weiter eingesetzt werden kann. Die Durchführung der Titration kann mit denselben Geräten und Materialien wie bei der DIN-Methode durchgeführt werden. Nur die Filtrationsapparatur mit einem PFA-Filterhalter müsste zusätzlich beschafft werden. Damit bleibt die Methode hinsichtlich der zu verwendeten Geräte kostengünstig. Dies ist insbesondere von Vorteil für die Umsetzung einer solchen Methode in Entwicklungs- und Schwellenländern, wo gerade die Bereitstellung von Finanzmitteln und Aspekte des Arbeitsschutzes sowie der Abfallentsorgung deutlich problematischer sind, als in den reicheren Industrieländern.

Die Anwendung der Methode ist jedoch nicht ganz unkompliziert. Sie erfordert eine sehr exakte Arbeitsweise sowohl bei der Herstellung des Mn(III)-Reagenzes als auch bei der Probenaufarbeitung wegen der erforderlichen Fraktionierung von trüben Proben in eine partikel- und kolloidhaltige (CSB<sub>FR</sub>) und eine wasserlösliche Fraktion (CSB<sub>FL</sub>). Auch die Mischung des Reagenzes mit den Proben für den Aufschluss muss korrekt durchgeführt

werden, damit die Ergebnisse reproduzierbar sind. Die Notwendigkeit einer guten Einarbeitung zeigte sich an den vergleichsweise niedrigeren CSB-WFR mit größerer Varianz bei der Bearbeitung von Abwasserproben durch eine relativ unerfahrene Laborkraft (Studentin) nur anhand der Standardarbeitsanweisung. Insgesamt überwiegt jedoch der Vorteil, dass neurotoxische und kanzerogene Substanzen bei der Bestimmung dieses wichtigen Umweltparameters vermieden werden, den Nachteil einer aufwändigeren Einarbeitung und Durchführung. Bereits die alleinige Verwendung der entwickelten Verfahrensschritte zur Chlorideliminierung mit Fällung als AgCl (Schritte 1 und 2 der Probenaufarbeitung), in Kombination mit der Oxidation mit Cr(VI) und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anstelle der Oxidation mit Mn(III) wären schon ein Fortschritt für den Umwelt- und Gesundheitsschutz im Hinblick einer Hg-freien Methode. Die WFR im Vergleich zur DIN-Methode lagen in diesem Fall im Bereich von 100%. Diese Kombination von alternativem Chlorideliminierungsverfahren und Oxidation mit Cr(VI) erfüllt auch die Anforderungen, die von Schweden im Rahmen der vorkommerziellen Vergabe zur Evaluierung von Hg-freien CSB-Analysenmethoden für Abwasser und Abfallprodukte gestellt wurden (Arnell et al. 2016).

Bisher nicht erreicht werden konnte bei Verwendung der alternativen Oxidation mit Mn(III) die in der DIN 38409-41 angegebene untere CSB-Grenze von 15 mg/L. Allerdings wurde im Kreise des Projektbeirates hierzu angemerkt, dass diese Grenze auch mit der DIN 38409-41 (1980) in Routinelaboratorien der Kläranlagen analytisch nicht unbedingt zu erreichen sei. Als Grenzwerte, die für den Ablauf von Kläranlagen relevant sind, wurde für die Kläranlage Braunschweig ein CSB von 50 mg/L genannt. Seitens der EmscherG wurden Grenzwerte von 75 mg/L für große Anlagen und 150 mg/L für kleinere Anlagen als Ablaufgrenzwerte angegeben. Zur Charakterisierung von einzelnen Fraktionen innerhalb der Kläranlage wären CSB-Werte für die Zuläufe von 300 bis 1000 mg/L und für die einzelnen Fraktionen von  $\geq 50$  mg/L relevant. Für diese Werte im Bereich von 50 bis 1000 mg/L erscheint die entwickelte Methode geeignet. Im oberen Konzentrationsbereich liegt die Grenze der Mn(III)/Ag-Methode bei 600 mg/L und damit 100% über der oberen Grenze der DIN-Methode (300 mg CSB/L).

Für eine Einführung der Methode in die Laborpraxis ist es erforderlich, dass die Methode durch weitere Laboratorien, als bisher im Rahmen des Projektes möglich war, getestet wird. Aufgrund der begrenzten Kapazitäten waren die Routinelaboratorien aus dem Kreis des Beirats nicht in der Lage, sich in die neue Methode einzuarbeiten. Die besten Möglichkeiten für weitere Praxistests wurden im Kreis des Beirats durch die Zusammenarbeit eines Laboratoriums mit Hochschulen gesehen, wie es die EmscherG im Rahmen der Masterarbeit einer Studentin durchgeführt hat. Für eine erfolgreiche Umsetzung müsste hier jedoch vorab eine gute Einarbeitung der die Methode anwendenden Personen mit entsprechenden Rücksprachen und Datenaustausch während der Bearbeitung erfolgen. Hierzu wäre es

zweckmäßig, ein Folgeprojekt zur Einführung der Methode in die Laborpraxis durchzuführen. Da insbesondere das Interesse in Schweden an einer alternativen CSB-Methode sehr hoch ist, erscheint es zielführend, über die Kontakte nach Schweden hier weiter zu kommen.

Im Kreise des Beirats wurde es als zur Zeit wenig aussichtsreich angesehen, die Methode im DIN-Ausschuss einzureichen, da dort die Einführung des TOC als alternativer Parameter eindeutig favorisiert werde. Dennoch ist der Beirat überzeugt, dass für die Auslegung von Kläranlagen der CSB zumindest als Referenzmethode weiterhin benötigt wird und die erfolgte Methodenentwicklung dafür ein Schritt in die richtige Richtung ist. Die Resonanz auf den eingereichten Publikationsentwurf und auf die über die nationalen und internationalen Kontakte gestreuten Informationen über die entwickelte Mn(III)/Ag-Methode werden zeigen, ob die Methode Akzeptanz finden und sich langfristig in die Laborpraxis einführen lassen wird. Eine Fortsetzung der Arbeiten in Richtung einer Praxiseinführung wird von unserer Seite und der des Projektbeirats als sinnvoll erachtet.

Wie die Recherche zu weiteren Normungsvorschriften, die Gefahrstoffe und prioritäre Stoffe verwenden, gezeigt hat, haben hier insbesondere die chlorierten Lösungsmittel Chloroform und Dichlormethan eine größere Bedeutung und es würde sich sicherlich lohnen, sich mit der Entwicklung von alternativen Methoden zu befassen. Die Bereitschaft solche Entwicklungen durch die Normungsausschüsse zu unterstützen, wurde seitens des Projektbeiratsmitglieds aus dem Bereich Normung grundsätzlich positiv gesehen. Allerdings könnten die Normungsausschüsse keine finanziellen Mittel für solche Methodenentwicklungen und auch nachfolgende Normungsverfahren mit der erforderlichen Durchführung von umfangreichen Ringversuchen zur Verfügung stellen. Hierfür müssten Geldgeber aus anderen Bereichen gefunden werden.

## Literatur

- AbwAG (2005): Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz – AbwAG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Januar 2005 (BGBl. I S. 114), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 11. August 2010 (BGBl. I S. 1163) geändert wurde.
- American Chemical Society (2017): SciFinder®, CAS database. <https://scifinder.cas.org>.
- APHA 5220 (2011): Standard methods for the examination of water and wastewater. Chemical oxygen demand (COD), Washington, USA.
- Arnell, M., Lopez, M., Palmgren, T. (2016): Per-commercial procurement of a mercury free COD analysis method for wastewater and waste products. SP Technical Research Institute of Schweden, SPRapport 2016:39, Boras, Schweden.
- ASTM D1252-06 (2012): Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water, West Conshohocken, PA, USA.
- Ballinger, D., Lloyd, A., Morrish, A. (1982): Determination of chemical oxygen demand of wastewaters without the use of mercury salt. *Analyst*, 107, 1047-1053.
- Brink, K., Fastert, G., Ignatowitz, E. (2012): Technische Mathematik und Datenauswertung für Laborberufe. Verlag Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, S. 281.
- Cameron W.M., Moore, T.B. (1957): The influence of chloride on the dichromate-value test. *Analyst*, 82, 677-682.
- DIN (2017): Deutsches Institut für Normung, e.V., Berlin. [www.din.de](http://www.din.de).
- DIN 38409-H41 (1980): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), im Bereich über 15 mg/L, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38405-9 (2011): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, - Anionen (Gruppe D), Teil 9: Photometrische Bestimmung von Nitrat, Beuth Verlag, Berlin.
- Dobbs, R. A., Williams R.T. (1963): Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Analytical Chemistry*, 35, 1064-1067.
- Domini, C.E., Vidal, L., Canals, A. (2009): Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave- and ultrasound-assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrasonics Sonochemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.01.008>
- ECHA (2017): European Chemicals Agency, Helsinki Finnland. <https://echa.europa.eu>, Zugriff am 21.03.2017
- ECHA (2011): ECHA recommends thirteen Substances of Very High Concern for authorisation ECHA/PR/11/27, [http://echa.europa.eu/web/guest/view-article/-/journal\\_content/84f13bf9-d6fd-41ee-aeeb-cdf2e7e9cdee](http://echa.europa.eu/web/guest/view-article/-/journal_content/84f13bf9-d6fd-41ee-aeeb-cdf2e7e9cdee), Zugriff am 21.03.2017.
- Eickhoff, A., Kreuzig, R. (2003): Zum Ersatz toxikologisch kritischer Lösungsmittel in der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. In: *Green Chemistry, Nachhaltigkeit in der Chemie*, Wiley-VCH, ISBN 3-527-30815-6.
- EU (2008): Directive 2008/105/EC of the Europeans Parliament and of the Council of 16 December 2008, on environmental quality standards in the field of water policy.
- Geerdink, R.B., Brouwer, J., and Epema, O.J. (2009): A reliable mercury free chemical oxygen demand (COD) method. *Analytical Methods*, 1, 108-114.

- Gmelin Institut (1963): Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, 8. Aufl., System-Nummer 9, Teil B-Lieferung 3, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Deutschland, S. 677.
- ISO 6060 (1989): Water quality - Determination of the chemical oxygen demand, Genf, Schweiz.
- Kilic, M.Y., Yona, T., Mert, B.K. (2014): Landfill leachate treatment by Fenton and Fenton-like oxidation processes, *Clean*, <http://dx.doi.org/10.1002/clen.201200714>.
- Kim, Y-C, Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., Karube, I. (2000): Relationship between theoretical chemical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. *The Analyst*, 125, 1915-1918.
- Koinecke, A., Kreuzig, R., Bahadir, M., Siebers, J., Nolting, H.-G. (1994): Investigations on the substitution of dichloromethane in pesticide residue analysis of plant materials. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 301-305.
- Korenaga T., Zhou X., Okada K., Moriwake T., Shinoda, S. (1993): Determination of chemical oxygen demand by a flow-injection method using cerium (IV) sulphate as oxidizing agent. *Analytica Chimica Acta*, 272, 237-244.
- Lee, K-H, Ishikawa, T., McNiven, S.J., Nomura, Y., Hiratsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y., Karube, I. (1999): Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode. *Anal. Chim. Acta*, 398, 161-171.
- Li, C., Song, G. (2009): Photocatalytic degradation of organic pollutants and detection of chemical oxygen demand by fluorescence methods. *Sensors and Actuators B* 137, 432-436.
- Miller, D.G., Brayton, S.V., Boyles, W.T. (2001): Chemical oxygen demand analysis of wastewater using trivalent manganese oxidant with chloride removal by sodium bismuthate pretreatment. *Water Environment Research*. 73, 63-71.
- Moore, W. A., Ludzack, F.J., Ruchhoff, C. C. (1951): Determination of oxygen-consumed values of organic wastes. A comparative study of methods. *Analytical Chemistry* 23, 1297-1300.
- NEN 6633 (2006): Water en (zuiverings) slib - Bepaling van het chemisch zuurstofverbruik (CZV) Nederlands Normalisatie-Instituut, Delft, Nederlande.
- Perinorm (2017): World standards mangagement. Beuth Verlag GmbH, Berlin. <http://www.perinorm.com>.
- REACH 2006. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18. December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directive 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J. (2001): Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's Reagent. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49 (4), 1873-1880.
- SANS 6048 (2010): South African National Standard. Water – Chemical oxygen demand. SABS standards division, Pretoria, South Africa.
- Saral, A., Goncaloglu, B. I. (2008): Determination of real COD in highly chlorinated wastewaters. *Clean*, <http://dx.doi.org/10.1002/clen.200800073>

- Schierz, E.R. (1923): The decomposition of formic acid. *Journal of the American Chemical Society*, <http://dx.doi.org/10.1021/ja01655a021>.
- Silva, C.R., Conceicao, C.D.C., Bonifacio, V.G., Filho, O.F., Teixeira, M.F.S. (2009): Determination of the chemical oxygen demand (COD) using a copper electrode: a clean alternative method. *J. Solid State Electrochem.* 13, 665-669.
- Stoecker B. (2004): Chromium. In (eds) Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. *Elements and their compounds in the environment*. 2nd Edition. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 709.
- Ubbelohde, A.R.J.P. (1935): 380. Oxidation mechanisms in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1605-1607
- US005683914A: Method for chloride ion removal prior to chemical oxygen demand analysis, Anmeldetag 25.09.1995.
- Yamaguchi, K.S., Sawyer, D. T. (1985): The Redox Chemistry of manganese (III) and –(IV) complexes. *Israel Journal of Chemistry*. 25, 164-176.

## Anhang

### Tab. 7: Herkunft der vom IOENC untersuchten Abwasserproben

Kommunale Kläranlage Braunschweig (Zulauf und Ablauf)  
Kommunale Kläranlage Cremlingen (24 h Probe Zulauf und Ablauf)  
Kommunale Kläranlage Salzgitter (Zulauf und Ablauf)  
Kommunale Kläranlage Peine (Zulauf und Ablauf)  
Industrielles Abwasser Aminosäurenproduzent  
Sickerwasser Deponie Braunschweig  
Industrielle Textilreinigung  
Lebensmittelindustrie  
Sickerwasser Deponie Essen  
Kokerei

### Tab. 8: Herkunft der im Labor der EmscherG untersuchten Abwasserproben

Fleischverarbeitung 1  
Fleischverarbeitung 2  
Automotive Industrie  
Wäscherei  
Abfalldeponie  
Lebensmittelindustrie  
Biogasanlage  
Chemisch-Physikalische Behandlungsanlage  
Lebensmittelindustrie  
Galvanisierung  
Krankenhaus 1  
Krankenhaus 2  
Berufsbildungszentrum  
Galvanisierung 1  
Galvanisierung 2  
Kläranlage  
Holzverarbeitung  
Kompostierungsanlage  
Schlachthaus  
Wäschereiindustrie  
Mälzerei 1  
Mälzerei 2  
Chemische Industrie  
Lebensmittelindustrie 1  
Lebensmittelindustrie 2  
Bäckereiprodukte  
Einkaufszentrum  
Lacke und Farben  
Kommunale Kläranlage 1  
Kommunale Kläranlage 2  
Kommunale Kläranlage 3  
Kommunale Kläranlage 4  
Kommunale Kläranlage 5  
Kommunale Kläranlage 6  
Kommunale Kläranlage 7 (sehr hoher CSB)  
Kommunales Abwasser  
Kommunales Abwasser

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

### 1. Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf Abwässer und andere Wasserproben, deren chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) zwischen 50 und 600 mg/L und deren Chloridgehalt unter 2000 mg/L liegt. Die Wasserprobe einschließlich eventuell vorhandener Schwebstoffe wird direkt als Analysenprobe verwendet.

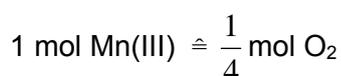
Bei höheren CSB-Gehalten ist die Probe mit Reinstwasser zu verdünnen. Die verdünnte Probe ist dann die Analysenprobe.

### 2. Zweck

Diese Arbeitsanweisung hat das Ziel, die CSB-Bestimmung unter Verwendung der toxischen Substanzen Kaliumdichromat und Quecksilber(II)sulfat durch eine Bestimmung mit Mangan(III)sulfat als Oxidationsmittel und Silbernitrat zur Fällung und Entfernung von Chloridionen zu ersetzen.

### 3. Definition

Unter dem CSB in mg/L nach dieser Methode wird die Masse an Sauerstoff verstanden, die der Masse an Mn(III) entspricht, die zur Oxidation der organischen Inhaltsstoffe von 1 L Wasserprobe benötigt wird.



### 4. Prinzip

**Schritt 1:** Die Analysenprobe wird, wenn sie Schwebstoffe oder Kolloide enthält, mit Aluminiumsulfat versetzt. Dabei wird ggf. unter Zusatz von Natronlauge Aluminiumhydroxid gefällt, welches Schwebstoffe und Kolloide koaguliert. Der Niederschlag wird über einen Glasfaserfilter abfiltriert. Der Filtrerrückstand ist Teil 1 der Analysenprobe (CSB<sub>FR</sub>). Dieser Schritt 1 der Probenvorbereitung entfällt bei klaren Proben.

**Schritt 2:** Das Filtrat von Schritt 1 oder die klare Probe wird mit konzentrierter Schwefelsäure auf pH 1 angesäuert und unter Zugabe von Silbernitrat Silberchlorid ausgefällt. Der Silberchlorid-Niederschlag wird über einen zweiten Glasfaserfilter abfiltriert, nachgewaschen und verworfen. Ein Aliquot des Filtrats ist Teil 2 der Analysenprobe (CSB<sub>FI</sub>).

| <b>Standardarbeitsanweisung</b>  |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| <b>Titel: Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

**Schritt 3:** Der Filtrerrückstand ( $CSB_{FR}$ ) und das Filtrat ( $CSB_{FI}$ ) der Analysenprobe werden separat mit Mangan(III)sulfat in stark schwefelsaurer Lösung unter Rückfluss oxidiert. Der bei der Oxidation nicht verbrauchte Überschuss an Mn(III)-Lösung wird mit Ammoniumeisen(II)-sulfat maßanalytisch bestimmt. Daraus berechnet sich der CSB.

Das Gesamtschema der CSB-Bestimmung ist in Abb. 1 dargestellt.

## 5. Geräte

### 5.1 Geräte zur Herstellung und Kontrolle des Mn(III)-Reagenz

- Präzisionswaage (Ablesbarkeit 0,01 g)
- Analysenwaage (Ablesbarkeit 0,0001 g)
- Wäge Schiffchen
- Spatel
- Messkolben, Nennvolumen 500 mL
- Heizvorrichtung (Heizplatte, Heizpilz o.ä.) passend zum Reaktionsgefäß
- Rückflussapparatur mit Glaskolben, Nennvolumen 1000 mL (Rundkolben oder Erlenmeyerkolben) mit Schliff und Rückflusskühler
- Siedehilfe
- Glastrichter, 10 cm Durchmesser
- Glasfaserfilter ohne Bindemittel, 11 cm Durchmesser, GF 50 (Schleicher & Schüll)
- Braunglasflasche, Nennvolumen 500 mL oder 1000 mL
- Messzylinder, Nennvolumen 500 mL
- Braunglasflasche, Nennvolumen 2000 mL, ggf. geeignet für Dispenseraufsatz
- Eisbad
- Magnetrührer
- UV/VIS Spektrophotometer (zur Reagenzkontrolle)
- Geräte zur Dichtebestimmung für Reagenzkontrolle (Aräometer oder digitales Messgerät).

### 5.2 Geräte für die Probenvorbereitung und Mn(III)-CSB-Bestimmung

- Laborblender
- Laserpointer
- Becherglas, Nennvolumina 50 mL, 250 mL
- Magnetrührer mit Rührfisch

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

- Messzylinder aus Glas, Nennvolumen je nach erforderlicher Probenverdünnung
- Messkolben, Nennvolumina 100 mL, 1000 mL oder 500 mL
- Vollpipetten und Eppendorf Pipetten, Nennvolumina 5 mL, 10 mL, 20 mL, 50 mL, 100 mL
- Reagenzgläser, 14 mm Durchmesser, 135 mm Länge
- Reagenzglasständer
- Reagenzglasschüttelgerät (Vortex)
- Vakuumapparatur mit Manometer für die Festphasenextraktion mit Reagenzglasalter
- Vakuumpumpe
- Filterhalter aus Perfluoralkoxy-Polymer, 25 mm Durchmesser (siehe Abb. 2)
- Glasfaserfilter ohne Bindemittel, 25 mm Durchmesser (z.B. Hahnemühle GF 50 025)
- Pinzette zur Handhabung der Filter
- Kolbenhubpipette, Nennvolumen 1 mL mit Pipettenspitzen
- Pasteurpipetten mit Pipettierhilfe
- Dispenser oder Vollpipette, Nennvolumen 50 mL
- Braunglasflasche mit Gewinde zum Aufsetzen des Dispensers
- Heizvorrichtung (Heizblock wie für CSB nach DIN 38409-41, Temperaturvorwahl 190 °C), der das Reaktionsgemisch in 15 min ohne örtliche Überhitzung zum Sieden bringt (Siedetemperatur 134 – 136 °C).
- Thermometer (Messbereich -15 bis +250 °C)
- Aufschlussgefäße, bestehend aus einem Schliffgefäß (Nennvolumen 150 mL) und einem passenden Rückflusskühler (Luftkühler) mit Normschliff (wie für CSB nach DIN 38409-41). Schliff Fett darf nicht verwendet werden. Teflonmanschetten erleichtern das Abnehmen der Kühler nach dem Erhitzen.
- Magnetrührkerne passend für die Aufschlussgefäße
- Mehrstellen-Magnetrührer (erleichtert das Rühren bei der Zugabe der Proben zum Mn(III)-Reagenz)
- Bürette, Nennvolumen 50 mL oder 25 mL

## 6. Chemikalien

Als Chemikalien sind ausschließlich solche des Reinheitsgrades "zur Analyse" zu verwenden. Das Wasser sollte bidestilliertes Wasser oder Reinstwasser gleichen Reinheitsgrades sein (deionisiert auf eine Leitfähigkeit < 0.05 µS/cm, membranfiltriert)

### 6.1 Chemikalien zur Herstellung von Mn(III)-Reagenz

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

#### 6.1.1 Kaliumpermanganat-Lösung, $c(\text{KMnO}_4) = 0,0168 \text{ mol/L}$

1,330 g  $\text{KMnO}_4$  werden in Wasser gelöst, auf 500 mL aufgefüllt und 2 h unter Rückfluss gekocht. Die auf ca. 60 °C abgekühlte Lösung wird über einem Glasstrichter mit Glasfaserrundfilter in eine 500 mL Braunglasflasche filtriert, um gebildeten Braunstein abzutrennen. Das Filtrat wird bei Raumtemperatur im Dunklen gelagert.

#### 6.1.2 Mangan(II)sulfat-Lösung, $c(\text{MnSO}_4) = 0,378 \text{ mol/L}$

32,00 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden in Wasser gelöst und auf 500 mL aufgefüllt.

#### 6.1.3 Schwefelsäure, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\rho = 1,83 \text{ g/mL}$

#### 6.1.4 Schwefelsaure Mangan(II)sulfat-Lösung

150 mL  $\text{MnSO}_4$ -Lösung (siehe 6.1.2) werden mit 480 mL Wasser in einem 2000 mL Weithals-Erlenmeyerkolben verdünnt und mit insgesamt 720 mL Schwefelsäure (siehe 6.1.3) im Eisbad vorsichtig, anfangs in kleinen Portionen zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten, versetzt. Da die Schwefelsäurekonzentration im Reagenz die Siedetemperatur maßgeblich beeinflusst, kann zur Kontrolle der Konzentration die Dichte der auf 20 °C abgekühlten schwefelsauren  $\text{MnSO}_4$ -Lösung z.B. mit einem Aräometer bestimmt werden (Soll:  $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1,554 \text{ g/mL} \pm 0,002 \text{ g/mL}$ ).

#### 6.1.5 Mn(III)-Reagenz, $c(\text{Mn(III)}) = 0,009 \text{ mol/L}$

Zur Herstellung des Mn(III)-Reagenzes werden zur unter 6.1.4 hergestellten gesamten  $\text{MnSO}_4$ -Lösung 150 mL  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (siehe 6.1.1) kontinuierlich unter Rühren auf dem Magnetrührer innerhalb von 3 min zugesetzt. Dabei entsteht Mangan(III)sulfat unter Komproportionierung aus Mn(VII) und Mn(II) nach folgender Reaktionsgleichung:



Aufgrund der Volumenkontraktion bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser beträgt das Endvolumen der Mischung nicht additiv 1500 mL, sondern ca. 1400 mL. Daher entspricht die Konzentration an Mn(III) tatsächlich 0,009 mol/L anstelle von 0,0084 mol/L, wie es sich bei additiver Berücksichtigung der Volumina aus der Stöchiometrie der Reaktion ergeben würde.

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

Das Reagenz ist unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur mindestens 5 Tage stabil (eine Arbeitswoche). Qualitätskriterium für die hergestellte Mn(III)-Lösung und deren Reproduzierbarkeit von Charge zu Charge sind die mit einem UV/VIS-Spektrometer gemessenen Extinktionen bei  $\lambda_{514} = 1,270 \text{ nm} \pm 0,008 \text{ nm}$  (10 mm Schichtdicke) und bei  $\lambda_{290} = 2,618 \text{ nm} \pm 0,027 \text{ nm}$  (1 mm Schichtdicke).

Die Konzentration des Reagenzes wird durch Titration mit Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung bestimmt (siehe 6.2.1). Die Konzentration sollte  $0,0091 \text{ mol/L} \pm 0,00013 \text{ mol/L}$  betragen.

## 6.2 Chemikalien für die CSB-Bestimmung mit Mn(III)-Reagenz

### 6.2.1 Mn(III)-Reagenz, $c(\text{Mn(III)}) = 0,009 \text{ mol/L}$ (siehe 6.1.5)

50,0 mL des Reagenzes werden jeweils mit Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung titriert, um hiermit den Leer-(Blind-)wert zu bestimmen (siehe 7.3)

### 6.2.2 Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung, $c(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 0,012 \text{ mol/L}$

47,1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (siehe 6.1.3) versetzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt ( $c(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 0,12 \text{ mol/L}$ ). 100 mL dieser Lösung werden mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt (=  $0,012 \text{ mol/L}$ ). Die Konzentration der Lösung wird täglich vor Gebrauch bestimmt, da sie durch Oxidation mit Luftsauerstoff kontinuierlich abnimmt.

100 mL der  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung ( $0,012 \text{ mol/L}$ ) werden in einen 300 mL Erlenmeyer-kolben eingefüllt und vorsichtig unter Rühren mit ca. 30 mL Schwefelsäure (95-97%) versetzt. Diesem Gemisch wird anschließend 10 ml Phosphorsäure (85% p.a., 1:1 verdünnt) zugegeben. Zur Titration wird eine  $0,02 \text{ m}$   $\text{KMnO}_4$ -Lösung verwendet, deren Titer zuvor mit Natriumoxalat-Lösung als Ur-titer bestimmt wird.

Die anschließende Titration der  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung mit der zuvor eingestellten  $0,02 \text{ m}$   $\text{KMnO}_4$ -Lösung erfolgt langsam, bis eine schwache Rosafärbung auftritt. Diese Färbung sollte etwa 30 sec. beständig sein.

Die Konzentration der Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

$$c_{(\text{FeII})} \text{ (mol/L)} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot f}{V_T}$$

- $V_{\text{KMnO}_4}$  : Volumen der bei der Titration verbrauchten 0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -Lösung
- $V_T$  : Volumen der bei der Titration vorgelegten 0,012 M Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (hier 100 mL)
- $c_{\text{KMnO}_4}$ : Konzentration der Kaliumpermanganatlösung (hier  $c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol/L}$ )
- f: Äquivalenzfaktor (hier  $f = 5$ )

**6.2.3 Kaliumpermanganatlösung**  $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$  zur Konzentrationsbestimmung der 0,012 M Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung.

1,5804 g  $\text{KMnO}_4$  werden in einem 500 mL Meßkolben in Reinstwasser gelöst. Der Kolbeninhalt wird anschließend in einem Erlenmeyerkolben (Volumen 1L) bis zum Sieden erhitzt (2 Stunden) und über Glaswolle in eine Braunglasflasche filtriert. Die exakte Konzentration wird durch Titration gegen die Ursubstanz Natriumoxalat bestimmt.

#### 6.2.4 Ferroin-Indikator-Lösung

1,485 g 1,10-Phenanthrolinhydrat ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und 0,980 g Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 mL aufgefüllt.

#### 6.2.5 Kaliumhydrogenphthalat-Lösung (theoretischer CSB: 200 mg/L, )

0,170 g Kaliumhydrogenphthalat ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) (2 h bei 105 °C getrocknet) werden in Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (siehe 6.1.3) wird die Lösung mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

#### 6.2.6 Aluminiumsulfat-Lösung $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mol/L}$

6,7 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  werden in Wasser gelöst und auf 100 mL aufgefüllt.

#### 6.2.7 Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 11 \text{ mol/L}$

33 g Natriumhydroxid-Plätzchen werden in Wasser gelöst und auf 100 mL aufgefüllt.

#### 6.2.8 Silbernitrat-Lösung $c(\text{AgNO}_3) = 0,60 \text{ mol/L}$

| <b>Standardarbeitsanweisung</b>  |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| <b>Titel: Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

5,0 g AgNO<sub>3</sub> werden in Wasser gelöst und auf 50 mL aufgefüllt. Die Lösung wird in einer Braunglasflasche im Kühlschrank aufbewahrt.

## 7. Durchführung

### 7.1 Vorbereiten der Geräte

Die Geräte müssen vor der Verwendung sehr gut gereinigt werden (absolut staub- und fettfrei). Nach Vorreinigung der Geräte mit Wasser und Spülmittel sind eine Reinigung mit Wasserstoffperoxid und danach eine Vorbehandlung mit Mn(III)-Reagenz zu empfehlen, um oxidierbare Verunreinigungen zu entfernen. Danach sollten immer dieselben Geräte für die Methode verwendet, diese in der Regel nur mit Wasser gespült, mit Reinstwasser nachgespült und anschließend im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet werden. Sie sollten so gelagert werden, dass sie staubfrei bleiben. Auch während der Bearbeitung ist darauf zu achten, dass kein Staub oder andere Verunreinigungen in die Gefäße gelangen können. Dazu sollten die Gefäße auch während der Probenbearbeitung soweit als möglich verschlossen oder abgedeckt werden.

### 7.2. Probenvorbereitung

#### 7.2.1 Homogenisierung und Verdünnung

Die zu untersuchende wässrige Probe wird erforderlichenfalls mit dem Laborblender bei 9500-13000 U/min für 3 min homogenisiert. Im Falle von anscheinend ungetrübten Proben wird mit Hilfe eines Laserpointers geprüft, ob sie kolloide Bestandteile enthält. Dazu wird eine Teilmenge von ca. 25 mL in ein 50 mL Becherglas gefüllt und mit einem Laserpointer durchstrahlt. Wenn der Weg des Lichtstrahls durch die Flüssigkeit von schräg vorne sichtbar ist (Tyndall Effekt), und nicht nur ein Lichtpunkt an der Ein- und Austrittsstelle auftritt, liegen kolloide Inhaltstoffe vor. Dann ist eine Koagulation dieser Kolloide mittels Zugabe von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> vor der AgCl-Fällung durchzuführen, da diese Teilchen sonst bei der AgCl-Fällung mit abgetrennt würden.

Falls der erwartete CSB über dem Anwendungsbereich der Probe liegt, ist die Probe mit Reinstwasser unter Verwendung eines Messzylinders aus Glas zu verdünnen. Dabei ist es zweckmäßig, die wässrige Probe im Messzylinder vorzulegen und die erforderliche

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

Wassermenge zuzugeben. Bei sehr hohem Chloridgehalt > 2000 mg/L und gleichzeitig ausreichend hohem CSB sollte die Probe ebenfalls verdünnt werden.

Verdünnte Proben, die suspendierte Partikel enthalten, werden während der Entnahme der Analysenprobe mit einem Magnetrührer bei 500 U/min gerührt. Je 10,00 mL Analysenprobe werden in ein Reagenzglas pipettiert.

### 7.2.2 Koagulation mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und Filtration für Proben mit partikulären und kolloiden Bestandteilen

Dieser Schritt erfolgt mit allen Wasserproben, die **partikuläre** und kolloide **Bestandteile** enthalten (siehe 7.2.1).

Zu der Analysenprobe im Reagenzglas wird 1 mL der  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (siehe 6.2.6) gegeben und mit Hilfe eines Reagenzglasschüttlers unter die Probe gemischt. Da die zugegebene  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung sauer ist, fällt dabei häufig noch kein  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus. In diesem Fall werden 1-2 Tropfen NaOH (siehe 6.2.7) hinzugegeben, bis  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ausfällt. Das Löslichkeitsminimum des amphoteren  $\text{Al}(\text{OH})_3$  liegt bei pH 7-7,5. Bei Unkenntnis über das Verhalten der Probe ist eine Vorprobe zu empfehlen.

Nach Zusammenballung des Niederschlags wird die Analysenprobe mit Hilfe eines PFA-Filterhalters mit Glasfaserfilter (siehe Abb. 2) und einer Vakuumpumpe in ein zweites Reagenzglas abfiltriert. Die Entnahme des Glasfaserfilters aus der Verpackung und das Einlegen in den Filterhalter muss mit einer Pinzette erfolgen, um eine Kontamination des Filters zu vermeiden. Vor der Verwendung sollte überprüft werden, dass der Filter die Filterplatte lückenlos abdeckt. Die Analysenprobe wird zunächst ohne Unterdruck auf den Filter gegeben. Dann wird die Vakuumpumpe kurz angeschaltet, bis die Probe zügig durch den Filter läuft. Danach wird die Pumpe sofort wieder abgestellt, um Verluste von flüchtigen Inhaltsstoffen zu minimieren. Nach der Filtration wird das Reagenzglas mit dem Filtrat zur weiteren Bearbeitung zur Seite gestellt. Die Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens der Analysenprobe durch Zugabe von 1,00 mL  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung von 10 auf 11 mL wird rechnerisch berücksichtigt (siehe 7.5).

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

Danach wird ein neues Auffanggefäß (Reagenzglas) unter den Filter gestellt und eventuell noch vorhandene Niederschlagsreste der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung mit 1 mL Wasser auf den Filter überführt, um die  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung möglichst quantitativ zu erfassen. Filterhalter und Filter werden anschließend noch zweimal mit je 1 mL Wasser nachgespült. Das Filtrat vom Spülen wird verworfen.

Der Filter mit dem Rückstand aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und den koagulierten Inhaltsstoffen der Probe wird mit der Pinzette aus dem Filterhalter entnommen und in ein vorbereitetes Aufschlussgefäß mit 50 mL Mn(III)-Reagenz und 5 mL Wasser überführt (siehe 7.3).

### 7.2.3 Entfernung der Chlorid-Ionen durch Fällung mit $\text{AgNO}_3$

10 mL klare Originalprobe (Aufarbeitung ohne Schritt 7.2.2) oder das Filtrat der durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Hydroxidfällung vorgeklärten Probe werden im Reagenzglas durch Zugabe von 1-2 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 1 angesäuert. Bei Proben mit Chloridgehalten  $\leq 1000$  mg Cl/L wird 1,00 mL  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (siehe 6.2.8) hinzugegeben und mit dem Reagenzglasschüttler durchmischt. Bei Gehalten von 1000 bis 2000 mg Cl/L werden 2,00 mL  $\text{AgNO}_3$ -Lösung hinzugegeben. Die Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens durch Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung um 1 oder 2 mL wird rechnerisch berücksichtigt (siehe 7.5). Um die Zusammenballung des AgCl-Niederschlags und damit die Filtrierbarkeit zu verbessern, wird die Probe für 10 bis 30 min stehen gelassen.

Nach Zusammenballung des Niederschlags wird die Analysenprobe mit Hilfe eines PFA-Filterhalters mit Glasfaserfilter und einer Vakuumpumpe in ein weiteres Reagenzglas abfiltriert. Der Glasfaserfilter muss für die Entnahme aus der Verpackung und beim Einlegen in den Filterhalter mit einer Pinzette hantiert werden. Vor der Verwendung sollte überprüft werden, dass der Filter die Filterplatte lückenlos abdeckt. Die Analysenprobe wird erst ohne Unterdruck auf den Filter gegeben. Dann wird die Vakuumpumpe kurz angeschaltet, bis die Probe zügig durch den Filter läuft. Danach wird die Pumpe sofort wieder abgestellt, um Verluste von flüchtigen Inhaltsstoffen zu minimieren. Der Filtrerrückstand mit dem AgCl-Niederschlag wird **nicht** gespült und kann verworfen werden.

Ein 5 mL Aliquot des Filtrats wird für die Oxidation mit Mn(III)-Reagenz verwendet.

| <b>Standardarbeitsanweisung</b>  |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| <b>Titel: Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

### 7.3 Oxidation mit Mn(III)-Reagenz und Titration

Je 50,00 mL Mn(III)-Reagenz werden mit einem Dispenser oder einer Vollpipette in die benötigte Anzahl an Aufschlussgefäßen mit jeweils einem Magnetührkern (durch Auskochen in Mn(III)-Reagenz gereinigt) gegeben.

Für Leer-(Blind-)werte wird je 5,00 mL Wasser mit einer Vollpipette (Pipette markieren und nur für Wasser verwenden) unter Rühren zum Reagenz gegeben. Durch das Rühren wird eine zu starke lokale Verdünnung des Mn(III)-Reagenzes vermieden.

Für die Aufschlüsse der Filtrerrückstände aus 7.2.2 werden die beladenen Filter direkt nach der Filtration mit einer Pinzette in vorbereitete Gläser mit 50,00 mL Mn(III)-Reagenz gegeben. Es werden 5,00 mL Wasser unter Rühren mit einer Vollpipette (dieselbe Pipette wie für die Blindwerte verwenden) hinzugegeben. Dies ist erforderlich, um bei der Oxidation des Filtrerrückstands die gleiche Reagenzkonzentration einzustellen wie bei der Oxidation von 5 mL Filtrat.

Von den Filtraten der Analysenproben werden unter Rühren Aliquote von 5,00 mL zu jeweils 50 mL Reagenz pipettiert.

Nach Aufsetzen des Kühlers wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 15 min zum Sieden erhitzt und weitere 120 min schwach am Sieden gehalten. Die Temperatur des Gemisches muss  $135\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  betragen. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches in einem Eisbad auf Raumtemperatur werden 4 Tropfen Ferroin-Indikator (siehe 6.2.4) hinzugefügt und das nicht umgesetzte Mn(III) mit Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung (siehe 6.2.2) titriert, bis der Indikator von violett über blassblau nach rot-orange umschlägt. Gegen Ende der Titration ist langsam zu titrieren. Die Verwendung eines Magnetührers ist zu empfehlen.

### 7.4 Überprüfung des Verfahrens

Die Überprüfung der Zuverlässigkeit des Verfahrens erfolgt durch die Analyse einer Standardlösung (Kaliumhydrogenphthalat, siehe 6.2.5), ggf. versetzt mit Natriumchlorid, und von Leer-(Blind)-proben.

| Standardarbeitsanweisung   |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| Titel: <b>Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

Anstelle der Analysenprobe werden 10 mL Standardlösung mit dem Verfahren aufgearbeitet (siehe 7.2.2 bis 7.2.4). Der theoretische chemische Sauerstoffbedarf der Lösung beträgt 200 mg/L. Das Ergebnis ist ausreichend, wenn mindestens eine WFR von  $87\% \pm 4\%$  erreicht wird.

Der Blindwert sollte so niedrig sein, dass nicht mehr als 7% Oxidationsmittel verbraucht werden:

$$\text{Blindwert (\%)} = \frac{V_R - V_B}{V_R} \cdot 100\%$$

$V_R$ : Volumen der vom Reagenz verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (siehe 7.3)

$V_B$ : Volumen der von der Leer-(Blind)-probe verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (siehe 7.3)

## 7.5 Auswertung

Der CSB einer wässrigen Probe wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{CSB}_{\text{ges}} \text{ (mg/L)} = \text{CSB}_{\text{FR}} + \text{CSB}_{\text{FI}}$$

$$\text{CSB}_{\text{FR}} = \frac{c_{(\text{FeII})} \cdot f}{V_P} \cdot (V_B - V_E) \cdot F$$

$$\text{CSB}_{\text{FI}} = \frac{c_{(\text{FeII})} \cdot f}{V_P} \cdot (V_B - V_E) \cdot \frac{V_P}{V_A} \cdot \frac{V_P + V_{\text{Al}} + V_{\text{Ag}}}{V_P} \cdot F$$

$\text{CSB}_{\text{ges}}$ : CSB gesamt der Probe

$\text{CSB}_{\text{FR}}$ : CSB des Filtrerrückstandes, wenn Probenvorbereitung nach 7.2.2 erfolgte.

$\text{CSB}_{\text{FI}}$ : CSB des Filtrats, wenn Probenvorbereitung nach 7.2.3 erfolgte.

$c_{(\text{FeII})}$ : Konzentration der Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mol/L (siehe 6.2.2)

| <b>Standardarbeitsanweisung</b>  |  |                   |
|--|--|-------------------|
| Mn(III)-CSB  |  |                   |
| <b>Titel: Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durch Oxidation mit Mn(III) und Chlorideliminierung als AgCl</b> |  |                   |
|  |  | Datum: 20/12/2016 |

- f: Äquivalenzfaktor (hier  $f = 8000 \text{ mg/mol}$ ,  $f = \frac{M(O_2) \text{ g} \cdot 1000 \text{ mg}}{4 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}}$ )
- $V_P$ : Probenvolumen für die Probenvorbereitung (hier  $V_P = 10 \text{ mL}$  siehe 7.2.1)
- $V_B$ : Volumen der von der Leer-(Blind)-probe verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (siehe 7.3)
- $V_E$ : Volumen der vom aufgeschlossenen Aliquot des Filtrats bzw. Filtrerrückstands verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung in mL (siehe 7.3)
- $V_A$ : Volumen des aufgeschlossenen Aliquots des Filtrats (hier  $V_A = 5 \text{ mL}$  siehe 7.3)
- F: Verdünnungsfaktor der Wasserprobe
- $V_{Al}$ : Volumen an zudosierter  $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung in mL (hier  $V_{Al} = 1$ )
- $V_{Ag}$ : Volumen an zudosierter  $AgNO_3$ -Lösung in mL (hier  $V_{Ag} = 1$  oder 2)

### 7.6 Angabe des Ergebnisses

Es werden auf 1 mg/L gerundete Werte angegeben, jedoch maximal 3 signifikante Stellen.

Falls beide Teilfraktionen  $CSB_{FR}$  und  $CSB_{FI}$  oder nur eine Teilfraktion  $CSB_{FR}$  oder  $CSB_{FI}$  unter 20 mg/L liegen, lässt sich kein  $CSB_{ges}$  angeben. Die Ergebnisse unter 20 mg/L sind dann für die Teilfraktionen als  $CSB_{FR} < 20 \text{ mg/L}$  und/oder  $CSB_{FI} < 20 \text{ mg/L}$  anzugeben.

Autoren:

M. Bahadir, M. Kolb, J. Hamann, R. Vogt