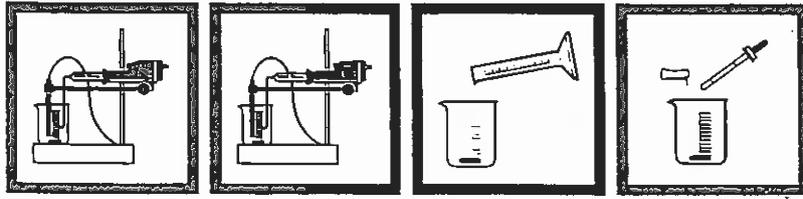


CHLOR, GESAMT (6-1000 µg/L als Cl₂)
Amperometrische Rücktitration

Methode 10025
Für Abwasser

USEPA-Akzeptanz für Dokumentationen*
Phase 1: Einstellung der Elektroden-Reaktionsstellheit



1. Das amperometrische Digitaltitratorsystem wird gemäß den Instruktionen in der Betriebsanleitung des amperometrischen Titrators montiert.

2. Eine 0,026 N Standard Jod Titlerkartusche wird eingesetzt. Um das Auslaufrohrchen des Digitaltitrators zu spülen, wird das Dosierrad soweit gedreht, bis einige Tropfen Titrerlösung austreten. Der Zähler wird auf Null zurückgestellt und die Spitze abgewischt.

Anmerkung: Wenn erstmals mit einer neuen Sonde gearbeitet wird oder wenn die Sonde länger nicht benutzt wurde, wird sie gemäß den Instruktionen für die Stabilisierung der Sonde in der Betriebsanleitung des amperometrischen Titrators vorbereitet.

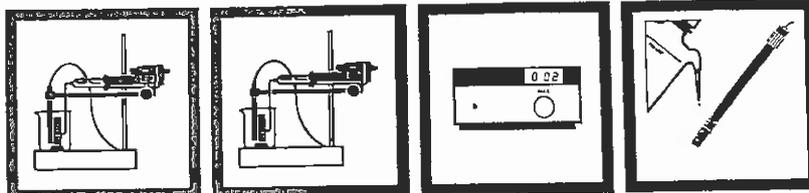
3. Messen Sie 200 mL entsalztes Wasser in einem sauberen Messzylinder ab und überführen Sie es in ein sauberes 250 mL Becherglas, in das der 50 mm Rührstab eingelegt wurde, der zum Lieferumfang des Systems gehört.

Anmerkung: Die Benutzung eines Rührstabs mit der falschen Größe kann zur Verflüchtigung von Chlor, Instabilen Messwerten und Verlust an Empfindlichkeit führen.

4. Geben Sie 1 mL Acetat Puffer, pH 4, und den Inhalt eines Kallumjodid Klesens zu.

* Verfahren entspricht USEPA Methode 330.2 und Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (17th ed.) 4500 Cl C für Abwasser.

CHLOR, GESAMT, Fortsetzung



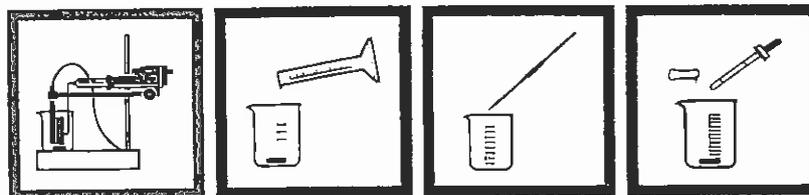
5. Setzen Sie das Becherglas auf die Titrastir-Rührplatte und tauchen Sie die Spitzen der Sonde und des Auslaufs in die Lösung. Der Platindraht der Sonde muss eingetaucht sein. Stellen Sie den Rührmotor an.

6. Geben Sie über das Dosierrad des Digitaltitrators 50 Einheiten Jod-Titrationslösung ab.

7. Betrachten Sie den LED-Messwert am amperometrischen Titrator. Lösen Sie die BIAS-Steuerung und drehen Sie den BIAS-Steuerknopf, bis ein Messwert zwischen 0,50 und 0,80 erscheint. Sperren Sie die BIAS-Steuerung.

8. Nehmen Sie die Sonde aus dem Becherglas und spülen Sie die Platindrähte mit entsalztem Wasser. Die Einstellung der Elektroden-Reaktionsstellheit ist beendet.

Phase 2: Standardisierung der Jod-Titrationslösung



1. Das amperometrische Digitaltitratorsystem wird wie in Phase 1 montiert, wenn dies noch nicht geschehen ist. Der Zähler wird auf Null zurückgestellt und die Spitze abgewischt.

2. Messen Sie 200 mL entsalztes Wasser in einem sauberen Messzylinder ab und überführen Sie es in ein sauberes 250 mL Becherglas, in das der 50 mm Rührstab eingelegt wurde, der zum Lieferumfang des Systems gehört.

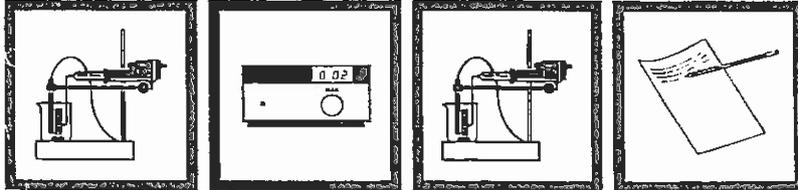
Anmerkung: Die Benutzung eines Rührstabs mit der falschen Größe kann zur Verflüchtigung von Chlor, instabilen Messwerten und Verlust an Empfindlichkeit führen.

3. Mit einer Klasse A-Pipette überführt man 1,00 mL 0,00584 N-Natriumthiosulfatlösung in das Becherglas und schwenkt zum Vermischen.

Anmerkung: Alternativ kann man anstelle des Thiosulfats 0,00564 N-Phenylarsinoxid (PAO), Kat. Nr. 1999, benutzen.

4. Geben Sie 1 mL Acetal-Pufferlösung, pH 4, und den Inhalt eines Kaliumjodid-Küsschens zu.

CHLOR, GESAMT, Fortsetzung



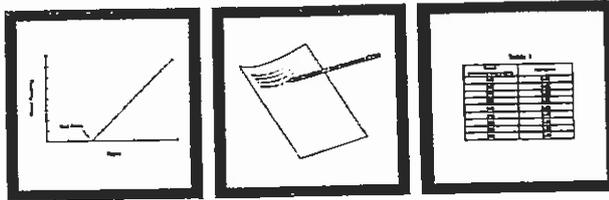
5. Setzen Sie das Becherglas auf die TiträStr® Rührplatte und tauchen Sie die Spitzen der Sonde und des Auslaufs in die Lösung. Der Platindraht der Sonde muss eingetaucht sein. Stellen Sie den Rührmotor an.

6. Betrachten Sie den LED Messwert am amperometrischen Titrator. Er sollte bei $0,00 \pm 0,05$ liegen. BIAS Steuerung wird NICHT verändert.

7. Geben Sie über das Dosierrad des Digitaltitrators 100 Einheiten Jod-Titrierlösung ab und beachten Sie den LED-Messwert.

8. Fahren Sie mit der Abgabe von Titrierlösung in Schritten von 5-10 Einheiten fort und achten Sie dabei auf den LED-Messwert. Notieren Sie mindestens 3 Punkte (die Nullstromwerte und den Digitaltitrator-Messwert), bevor der Endpunkt erreicht ist. Nach dem Endpunkt der Titration (nominal 160 Einheiten) notiert man die ansteigenden LED Werte zusammen mit den entsprechenden Titrierleinheiten, die im Zählwerk des Digitaltitrators angezeigt werden. Geben Sie 5-10 Titrant-Einheiten zu; warten Sie einige Sekunden, bis sich der Wert stabilisiert hat und notieren Sie den Wert dann. Wenn die LED Messwerte 0,60 übersteigen, wird keine weitere Titrierlösung mehr zugesetzt.

Anmerkung: LED Messwerte über 0,60 unterliegen starken Störungen.



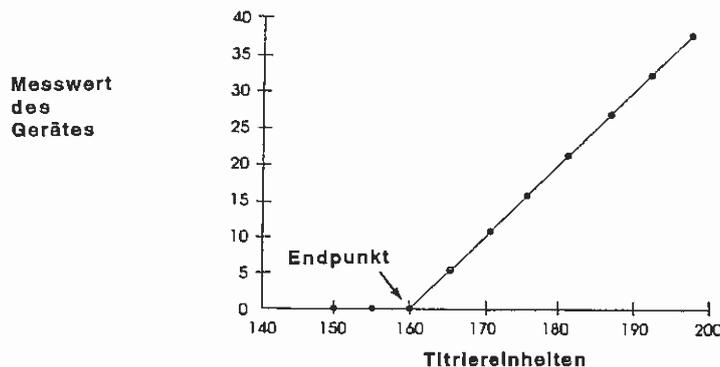
9. Auf Millimeterpapier zeichnet man die notierten Messwerte des amperometrischen Digitaltitrators auf der vertikalen Achse und die entsprechenden Digitaltitrator Einheiten auf der horizontalen Achse ein. Die bestmögliche Schnittlinie durch die Punkte wird gezogen; siehe *Abbildung 1*. Bestimmen Sie die Anzahl der Titriereneinheiten am Schnittpunkt der Linien; dies ist der *Standard-Endpunkt*.

10. Notieren Sie Titriereneinheiten am Standard-Endpunkt. Dieser Wert wird bei der Berechnung der Chlorkonzentration der Probe benutzt.

Anmerkung: Die Konzentration der Jod Titrierlösung liegt bei ca. 0,0282 N, was 160 Einheiten entspricht, die benötigt werden, um 1 mL 0,00564 N Thiosulfat zu titrieren. Ist der berechnete Endpunkt höher als 160 Einheiten, bedeutet dies, dass der Standard Jod Titrant schwächer ist als ausgewiesen. Die Standard Jod Titrant Kartusche muss verworfen werden, wenn der berechnete Standardisierungs-Endpunkt über 200 Titriereneinheiten liegt.

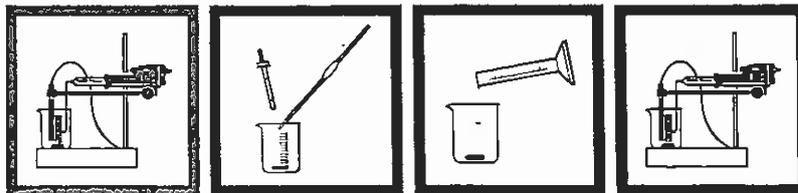
11. Stellen Sie anhand von *Tabelle 1* auf Seite 45 den entsprechenden Multiplikator, basierend auf dem *Standard-Endpunkt*, fest. Der Multiplikator wird in Phase 3, *Probentitration für Gesamt Restchlor*, benutzt. Interpolation zwischen den Werten in der Tabelle ist nicht erforderlich.

Abbildung 1
Amperometrische Rücktitrationsgrafik



CHLOR, GESAMT, Fortsetzung

Phase 3: Probenlitraton für Gesamt Restchlor



1. Das amperometrische Digitaltitratorsystem wird wie in Phase 1 montiert, wenn dies noch nicht geschehen ist. Der Zähler wird auf Null zurückgestellt und die Spitze abgewischt.

2. Ein 50 mm Rührstab, der zum Lieferumfang des Systems gehört, wird in ein 250 mL Becherglas gelegt. Mit einer Klasse A Pipette überführt man 1,00 mL 0,00564 N Natriumthiosulfatlösung in das Becherglas. Geben Sie 1 mL Acetat Pufferlösung, pH 4, zu.

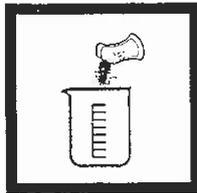
Anmerkung: Die Benutzung eines Rührstabs mit der falschen Größe kann zur Verflüchtigung von Chlor, instabilen Messwerten und Verlust an Empfindlichkeit führen. Alternativ kann man anstelle des Thiosulfats 0,00564 N Phenylarsinoxid (PAO), Kat. Nr. 1999, benutzen.

3. Unter Vermeidung zu starker Bewegung misst man 200 mL Probe in einem sauberen Messzylinder ab und überführt die Probe in das Becherglas. Zum Vermischen von Reagenzien und Probe wird das Becherglas geschwenkt.

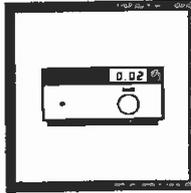
Anmerkung: Die Schritte 2-3 können direkt an der Probenahmestelle durchgeführt werden, wobei die Probe für die spätere Analyse "fixiert" wird. Pipettieren Sie 1,00 mL 0,00564 N Natriumthiosulfat und geben Sie 1,0 mL Acetat Puffer in eine saubere, trockene Probenahmeflasche aus Glas (z. B. BSB Flasche). An der Probenahmestelle werden 200 mL Probe mit einem Messzylinder abgemessen und in die Flasche überführt. Schwenken Sie zum Vermischen. Vor der Analyse wird der Inhalt der Flasche komplett in das 250 mL Becherglas überführt. Zwischen Probenahme und Analyse sollte möglichst wenig Zeit vergehen (max. 1 Stunde), um die Zersetzung von Thiosulfat in der Probe zu verhindern.

4. Setzen Sie das Becherglas auf die TitraStir Rührplatte und tauchen Sie die Spitzen der Sonde und des Auslaufs in die Lösung. Der Platindraht der Sonde muss eingetaucht sein. Stellen Sie den Rührmotor an.

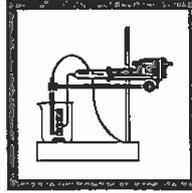
CHLOR, GESAMT, Fortsetzung



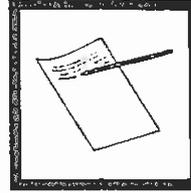
5. Lösen Sie den Inhalt eines Kaliumjodid-Kissens im Becherglas auf.



6. Betrachten Sie den LED Messwert am amperometrischen Titrator. Er sollte bei $0,00 \pm 0,05$ liegen. BIAS-Steuerung wird NICHT verändert.



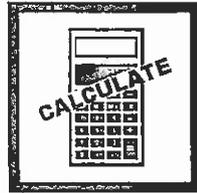
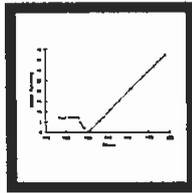
7. Geben Sie über das Dosierrad des Digitaltitrators Jod-Titrierlösung in Schritten von 5-10 Einheiten ab und beachten Sie den Messwert. Notieren Sie mindestens 3 Punkte (die Nullstromwerte und den Digitaltitrator-Messwert), bevor der Endpunkt erreicht ist.



8. Nachdem der Endpunkt der Titration erreicht wurde, notiert man die anstehenden LED-Werte zusammen mit den entsprechenden Titriereinheiten, die im Zählwerk des Digitaltitrators angezeigt werden. Geben Sie 5-10 Titrant-Einheiten zu; warten Sie einige Sekunden, bis sich der Wert stabilisiert hat und notieren Sie den Wert dann. Wenn die LED-Messwerte 0,60 übersteigen, wird keine weitere Titrierlösung mehr zugesetzt.

Anmerkung: LED-Messwerte über 0,60 unterliegen starken Störungen. Liegen in der Probe große Mengen an Entchlormitteln wie Schwefeldioxid, Sulfit oder Bisulfit vor, ist der Titrationsendpunkt (Anzahl der Titriereinheiten) größer als die Anzahl der Einheiten, die während der Standardisierung ermittelt wurde. Es muss kein weiterer Titrant zugegeben werden, wenn die Anzahl der bei der Probestitration benutzten Einheiten den für die Standardisierung berechneten Endpunkt übersteigt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in der Probe weder freies noch gebundenes Chlor vorliegt.

CHLOR, GESAMT, Fortsetzung



9. Auf Millimeterpapier zeichnet man die notierten Messwerte des amperometrischen Digitaltitrators auf der vertikalen Achse und die entsprechenden Digitaltitrator Einheiten auf der horizontalen Achse ein. Die bestmögliche Schnittlinie durch die Punkte wird gezogen; siehe *Abbildung 1* auf Seite 42. Bestimmen Sie die Anzahl der Titrereinheiten am Schnittpunkt der Linien; dies ist der *Proben-Endpunkt*.

10. Berechnen Sie die $\mu\text{g/L}$ Gesamt Chlor:

$[\text{Titereinheiten (Standard-Endpunkt)} - \text{Titereinheiten (Proben-Endpunkt)}] \times \text{Multiplikator} = \mu\text{g/L Cl}_2$ (Multiplikator aus Phase 2)

Beispiel: Standard-EP = 160 Titrereinheiten
Multiplikator = 6,25
Proben-EP = 150 Titrereinheiten

$\mu\text{g/L}$ Gesamt Chlor = $[160 - 150] \times 6,25 = 10 \times 6,25 = 63$ (aufrunden)

Anmerkung: Um die Stärke der Jod Titration zu erhalten, nimmt man bei Arbeitende immer den Auslauf von Digitaltitratorkartusche ab und setzt die Kappe auf. Die Jod Titration muss vor direktem Sonnenlicht geschützt werden.

Tabella 1

Titereinheiten (Standard Endpunkt)	Multiplikator
160	6,25
165	6,06
170	5,88
175	5,71
180	5,56
185	5,40
190	5,28
195	5,13
200	5,00

Probenahme und Lagerung

Chlor verflüchtigt sich schnell aus Wasser. Sonnenlichtexposition oder Einwirken anderen starken Lichts ist zu vermeiden. Vermeiden Sie übermäßige Bewegung. Proben müssen sofort analysiert oder durch vorhergehende Zugabe von Standard Thiosulfat und Puffer, wie unter "Titration der Probe" angegeben, fixiert werden. Das Fixierverfahren sollte für kurze Transportwege nicht benutzt werden und eignet sich auch nicht zur Lagerung von Proben.

CHLOR, GESAMT, Fortsetzung

Genauigkeitsüberprüfung Standardadditionsmethode*

Eine PourRite Ampulle mit Chlor Standardlösung wird geöffnet. Beachten Sie den Zertifikatwert des Standards in mg/L.

1. Tellen Sie eine frische Probe in zwei 200 mL Portionen auf.
2. Geben Sie mit einer TenSette Pipette 0,1 bis 0,5 mL des Standards zu dem einen Probenanteil und schwenken Sie zum Vermischen. Dies ist die *angereicherte Probe*.
3. Analysieren Sie sowohl die Probe als auch die angereicherte Probe und notieren Sie jeweils die Chlorkonzentration.
4. Berechnen Sie die theoretische Konzentration der angereicherten Probe:

$$\text{Theoretische Konzentration} = \frac{(C_p \times V_p) + (C_s \times V_s)}{V_p + V_s}$$

Wobei:

C_p = gemessene Konzentration der Probe in mg/L ($\mu\text{g/L}$ dividiert durch 1000)

V_p = Volumen der Probe

C_s = Konzentration des Chlor Standards (mg/L, Zertifikatwert)

V_s = Volumen des zugegebenen Standards

5. Berechnen Sie den Prozentsatz der Wiederfindung der Anreicherung:

$$\frac{\text{Ergebnis der angereicherten Probe in mg/L}}{\text{Theoretisch berechnete Konzentration in mg/L}} \times 100$$

% Wiederfindung der Anreicherung =

Beispiel:

Probenresultat (C_p) = 120 $\mu\text{g/L}$ oder 0,120 mg/L

Resultat der angereicherten Probe = 185 $\mu\text{g/L}$ oder 0,185 mg/L

Volumen der Probe (V_p) = 200 mL

Volumen des Standards (V_s) = 0,2 mL

Chlor Standard (C_s) = 68,1 mg/L

$$\text{Theoretische Konzentration} = \frac{(0,120 \times 200) + (68,1 \times 0,2)}{200 + 0,2} = 0,188 \text{ mg/L}$$

Im Idealfall liegt die Wiederfindung bei 100%. Allgemein werden Ergebnisse zwischen 80-120% Wiederfindung als akzeptabel betrachtet.

Präzision

Im Labor wurde mit einer Standardlösung von 120 $\mu\text{g/L}$ Chlor eine Standardabweichung von $\pm 19 \mu\text{g/L}$ Chlor erzielt.

Erfassungsgrenze

Die schätzungsweise erfassbare Konzentration entspricht einer Titrereinheit der 0,0282 N Standard Jod Titrierlösung oder ca. 6 $\mu\text{g/L}$ Chlor.

Interferenzen

- Silberionen vergiften die Elektrode
- Kupferionen stören.
- Störungen können in hochtrübem Wasser und Wasser, das Tenside enthält, auftreten.
- Oxidiertes Mangan und andere oxidierte Reagenzien führen zu positiven Interferenzen.
- Bei Proben, die große Mengen an organischen Stoffen enthalten, kann sich eine gewisse Unsicherheit bezüglich des Endpunktes ergeben.

* Standardadditionen sind für Proben, die übermäßige Mengen an Reduktionsmitteln wie Schwefeldioxid, Sulfid oder Bisulfid enthalten, nicht durchführbar.

CHLOR, GESAMT, Fortsetzung

- Interferenzen durch **Eisen** oder **Nitrit** werden auf ein Mindestmaß reduziert, indem man die Probe vor der Zugabe von Kaliumjodid auf pH 4 puffert.
- In Proben, die übermäßige Mengen an Reduktionsmitteln wie Schwefeldioxid, Sulfit oder Bisulfit enthalten, verschiebt sich der Titrationsendpunkt, was bedeutet, dass in der Probe weder freies noch gebundenes Chlor vorliegt.
- Stark gepufferte Proben oder Proben mit extremen pH-Werten können die Pufferkapazität des Pufferreagenzes übersteigen. Ggf. gibt man weiteren Puffer zu und überprüft den pH-Wert der Probe vor der Titration.

Zusammenfassung der Methode

Das amperometrische Rücktitrationsverfahren minimiert Fehler, die durch Freisetzung der gesamten Jodkonzentration in der Probe verursacht werden und ist die bevorzugte Methode für die amperometrische Messung von Gesamt Chlor in Abwässern. Beim Rücktitrationsverfahren ist das Endpunktsignal umgekehrt, da das restliche Thiosulfat (oder Phenylarsinioxid), das der Probe zugegeben wird, mit Standard Jod titriert wird. Der Endpunkt der Rücktitration ist genau dann erreicht, wenn freies Jod in der Probe vorliegt, was einen messbaren Polarisationsstrom erzeugt. Der Endpunkt wird durch fortgesetzte Zugabe von Titrant, Notieren des Stroms bei jeder Titrantzugabe und grafische Erfassung der Datenpunkte geschätzt. An der Stelle, an der die bestmögliche Linie zwischen den Datenpunkten den Nullstrom schneidet, kann die Anzahl der Titriereinheiten (vom Digitaltitrator) am Endpunkt bestimmt und die Chlorkonzentration berechnet werden.

Über die Vorspannungssteuerung wird die Elektrodenempfindlichkeit vor Durchführung der Analyse eingestellt. Die Vorspannungsanpassung wird eingestellt, indem man eine bekannte Menge Standard Jodtitrant in entsalztes Wasser gibt und die Vorspannungssteuerung auf einen im Display angezeigten Wert einstellt. Die Elektrodenempfindlichkeit ist je nach Sondenkonditionierung unterschiedlich. Die Einstellung sollte mindestens einmal am Tag oder vor jeder Probenreihe durchgeführt werden.

Obwohl die Jodtitrierlösung durch ihre Formulierung und Verpackung recht stabil ist, wird empfohlen, die Lösung routinemäßig gegenüber Thiosulfat und Phenylarsinioxid zu standardisieren. Die Anzahl der für die Jod-Standardisierung bestimmten Titriereinheiten wird notiert und bei der Berechnung der Chlorkonzentration der Probe benutzt.

Um die Stärke der Jodtitrierlösung zu erhalten, nimmt man bei Arbeitsende immer den Auslauf aus der Kartusche und setzt die Kappe auf. Die Jodtitrierlösung muss vor direktem Sonnenlicht geschützt werden.

Erforderliche Reagenzien

Beschreibung	Menge	Kat.-Nr.
Acetat Pufferlösung, pH 4,0	100 mL MDB	14909-32
Kaliumjodid Pulverkissen	100 Stck.	1077-99
Standard Jodtitrierlösung, 0,028 N	1	23333-01
Natriumthiosulfat Standardlösung, 0,00564 N	100 mL	24088-42

Erforderliche Geräte

Amperometrische Titratoreinheit	1	19299-00
Becherglas, niedrig, 250 mL	1	500-46
Messzylinder, 250 mL	1	508-46
Digitaltitrator	1	16900-01
Auslaufröhrchen, 90° mit Haken für Titrator	5 Stck.	41578-00
Vollpipette, Klasse A, 1,00 mL	1	14515-35
Sondereinheit, Amper. Titrator	1	19390-00
Rührstab, achteckig, Teflon beschichtet, 50,8 x 7,9 mm	1	20953-55
TitraStir Rührplatte, 230 V	1	19400-10

Reagenzien (Sonderzubehör)

Chlor Standardlösung PourRite Ampulle, 50-75 mg/L Cl ₂ , 2 mL	20 Stck.	14268-20
Phenylarsinoxidlösung, 0,00564 N	100 mL	1999-42
Entsalztes Wasser	4 L	272-56

Geräte (Sonderzubehör)

Flasche, BSB, 300 mL	1	621-00
TenSette Pipette, 0,1 bis 1,0 mL	1	19700-01
Pipettenspitzen für TenSette Pipette	50 Stck.	21858-96
Kit zum Öffnen von PourRite Ampullen	1	24846-00