

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Physikalische und physikalisch-chemische  
Kenngrößen (Gruppe C)

Bestimmung der Redox-Spannung (C 6)

DIN

38 404

Teil 6

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; physical and physico-chemical parameters (group C); determination of the oxidation-reduction potential, O.R.P. (C 6)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; caractéristiques physiques et physico-chimiques (groupe C); détermination du potentiel Red-Ox (C 6)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

**1 Anwendungsbereich**

Das Verfahren ist auf alle Wässer anwendbar, für die die Randbedingungen nach Abschnitt 8.2 erfüllt sind.

**2 Zweck**

Die Redox-Spannung dient als Hinweis für Zustände und Vorgänge in einem Wasser, bei denen oxidierende und reduzierende Stoffe wirksam werden [1].

Anmerkung: Die Redox-Spannung wurde früher als Redox-Potential bezeichnet (siehe Gesetz über Einheiten im Meßwesen und DIN 1323).

**3 Begriff**

Die Redox-Spannung wird durch im Wasser gelöste oxidierende oder reduzierende Stoffe verursacht, sofern diese an der Elektrodenoberfläche wirksam werden. Sie wird angegeben als Spannung zwischen einem inerten Elektronenleiter und der Standardwasserstoffelektrode.

**4 Grundlage des Verfahrens**

Aus praktischen Gründen wird die Messung mit Platin- oder Goldelektroden z. B. gegen eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode durchgeführt und die gemessene Spannung auf die Standardwasserstoffelektrode umgerechnet

Fortsetzung Seite 2 bis 8

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

(siehe Abschnitt 9) [2] [3]. Änderungen der Redox-Spannung in positiver Richtung deuten auf einen stärkeren Einfluß oxidierender Stoffe hin und umgekehrt.

In Wässern liegen häufig mehrere Redoxpaare vor, die sich aber nicht im Redox-Gleichgewicht befinden müssen [4]. Es kann demnach auf keinen Fall aus dem Meßwert auf die Konzentration einzelner Redoxpaare oder von Einzelkomponenten geschlossen werden.

Die Redox-Spannung ist in nicht vorhersehbarem Maß temperaturabhängig; sie kann sich auch mit dem pH-Wert ändern.

## 5 Störungen

Beläge auf den Oberflächen der Redox-Elektroden (siehe Abschnitt 7.1), z. B. Fett oder Reaktionsprodukte von Wasserinhaltsstoffen, können die Messung beträchtlich stören. Die Elektrodenoberflächen müssen daher metallisch blank sein.

Zum Beispiel können  $Mn^{2+}$ -Ionen unter bestimmten Bedingungen Manganoxidabscheidungen auf der Platinelektrode verursachen.

Das Diaphragma der Bezugselektrode darf nicht verstopft sein (siehe DIN 38 404 Teil 5).

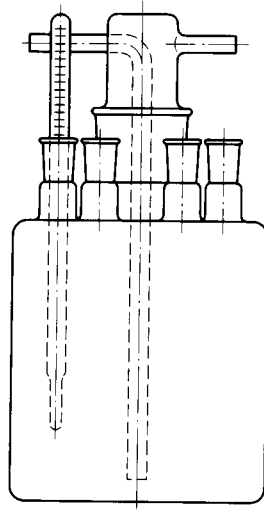


Bild 1. Durchlaufgefäß nach Abschnitt 7.4

## 6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur elektrometrischen Bestimmung der Redox-Spannung (C 6):

Verfahren DIN 38 404 – C 6

Tabelle 1. **Redox-Spannungen der Meßkette Ag/AgCl/KCl/Redox-Puffer**  
(nach Abschnitt 7.9/Platin <sup>1)</sup>)

Temperatur $\vartheta$ °C	c(KCl)				Redox-Spannung $U_H$ *) mV	pH-Wert
	1 mol/l	3 mol/l	3,5 mol/l	gesättigt		
	Gemessene Spannung $U_G$ mV					
10	218	245	247	251	462	7,06
15	208	235	239	243	450	7,04
20	199	228	231	236	439	7,02
25	191	220	224	230	427	7,00
30	173	204	209	217	404	6,96
40	164	195	200	210	391	6,95
45	155	187	192	203	379	6,95
50	146	178	184	196	366	6,95
*) Bei der Ermittlung von $U_H$ der Prüflösung unter Verwendung von Tabelle 1 und Gleichung 1 können im Vergleich mit Tabelle 2 geringfügige Differenzen auftreten, die im Bereich der hier gegebenen Meßunsicherheit liegen.						

## 7 Geräte und Chemikalien

**7.1** Redox-Elektrode als Meßelektrode (Platin oder Gold) <sup>2)</sup>, z. B. mit Kernschliff DIN 12 242 – KNS 14/23.

**7.2** Bezugselektrode mit Kernschliff DIN 12 242 – KNS 14/23; Bezugssystem Silber/Silberchlorid. Bezugselektroden sollten in einer Kaliumchlorid-Lösung der gleichen Konzentration aufbewahrt werden, wie sie in der jeweiligen Elektrode vorhanden ist (siehe auch Verfahren DIN 38 404 – C 5).

**7.3** pH-Elektrode <sup>2)</sup>, z. B. nach DIN 19 261, mit Kernschliff DIN 12 242 – KNS 14/23.

**7.4** Durchlaufgefäß, z. B. nach Bild 1.

**7.5** Thermometer, z. B. Thermometer DIN 12 775 – E 0,1/0/50

<sup>1)</sup> Zwischenwerte werden linear interpoliert.

<sup>2)</sup> Auch als Einstabmeßkette mit der Bezugselektrode

**7.6** mV-Meter <sup>3)</sup>, Eingangswiderstand  $\geq 10^{12} \Omega$

**7.7** Reinigungsmittel für die Metallelektrode, z. B. Haushaltsputzmittel ohne stark scheuernde Wirkung.

Als Chemikalien werden nur solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

**7.8** Salzsäure,  $\rho = 1,12 \text{ g/ml}$

**7.9** Prüflösung (Redox-Puffer):

In 1 l Wasser werden gelöst:

- |  |        |
|--|--------|
| – Kaliumhexacyanoferrat(II), $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ | 5,28 g |
| – Kaliumhexacyanoferrat(III), $K_3 [Fe(CN)_6]$             | 4,11 g |
| – Kaliumdihydrogenphosphat, $KH_2PO_4$                     | 1,8 g  |
| – Dinatriumhydrogenphosphat, $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$      | 3,9 g  |
- (Redox-Spannungen siehe Tabelle 1)

Die Prüflösung ist, in einer dunklen Flasche aufbewahrt, etwa einen Monat haltbar.

## 8 Durchführung

### 8.1 Vorbehandlung der Redox-Elektroden

Die Elektroden müssen regelmäßig, bei Labormessungen möglichst vor jeder Meßreihe, gereinigt werden. Die Einzelschritte sind:

- Entfetten und reinigen mit Reinigungsmitteln (nach Abschnitt 7.7)
- Spülen mit Wasser
- Behandeln mit Salzsäure (nach Abschnitt 7.8)
- Spülen mit Wasser

Die weitere Vorbehandlung richtet sich nach der Höhe der zu erwartenden Redox-Spannung und nach der verwendeten Metallelektrode. Bei Einsatz von Goldelektroden ist keine weitere Vorbehandlung notwendig.

Platinelektroden werden wie folgt weiterbehandelt:

- a) bei Messung im oxidierenden Medium
  - Spülen mit einer Ammoniak-Lösung,  $w(NH_3) = 25\%$
- b) bei Messung im reduzierenden Medium
  - Spülen mit Eisen(II)-sulfat- oder Eisen(III)-citrat-Lösung
  - Spülen mit Wasser in beiden Fällen

Das Meßsystem muß mit der Prüflösung (nach Abschnitt 7.9) kontrolliert werden.

Anschließend muß die Elektrode sofort in die Meßlösung eingetaucht werden.

<sup>3)</sup> Labor-pH-Meter haben eine Umschaltmöglichkeit zur Spannungs-Messung. Alle Meßgeräte müssen für Messungen in geerdeten Lösungen geeignet sein (siehe DIN 38 404 Teil 5, Abschnitt 6.1, Ausgabe Januar 1984).

## 8.2 Messung der Redox-Spannung

Anmerkung: Platinelektroden zeigen im allgemeinen eine größere Einstellungsgeschwindigkeit, vorausgesetzt, daß sie entsprechend den in Abschnitt 8.1 genannten Anweisungen vorbehandelt wurden.

Goldelektroden sind im oxidierenden Medium, in Gegenwart von Komplexbildnern, Kontaktgiften (z. B. Dihydrogensulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ )) und bei höheren Chloridkonzentrationen und gleichzeitiger Anwesenheit von Luftsauerstoff weniger geeignet.

Die Messung muß in einem geschlossenen Durchlaufgefäß (z. B. nach Abschnitt 7.4) vorgenommen werden, um Störungen z. B. durch Luftsauerstoff auszuschließen. Probenahmestelle und Meßgefäß sind durch einen möglichst kurzen Schlauch miteinander zu verbinden. Nach Einsetzen der Elektroden und des Thermometers sowie Anschließen der Elektroden<sup>4)</sup> an das Spannungsmeßgerät (siehe Abschnitt 7.6) wird das zu untersuchende Wasser gleichmäßig durch das Meßgerät geleitet. Der Volumenstrom soll etwa 10 ml/s sein. Das Wasser soll vor der Ablesung des Meßwertes so lange durchlaufen, bis die Temperatur konstant bleibt und der Meßwert sich innerhalb 1 Minute um nicht mehr als 1 mV verändert. Ein konstanter Meßwert wird unter Umständen erst nach längerer Zeit (etwa 5 bis 30 Minuten) erreicht. Zusätzlich werden der pH-Wert und die Temperatur des Wassers gemessen.

## 9 Auswertung

Die gemessene Spannung  $U_G$  wird auf die Standardwasserstoffelektrode (0-Punkt der Spannungsreihe) als Bezugselektrode umgerechnet; die so erhaltene Spannung  $U_H$  wird als Redox-Spannung bezeichnet.

Umrechnung:

$$U_H = U_G + U_B \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

$U_H$  Redox-Spannung

$U_G$  gemessene Spannung

$U_B$  Standardspannung der eingesetzten Bezugselektrode

Die Standardspannungen  $U_B$  einiger Bezugselektroden sind in Tabelle 2 in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

Die Redox-Spannung kann positiv oder negativ sein.

## 10 Angabe des Ergebnisses

Die Werte der Redox-Spannung werden auf 10 mV gerundet angegeben. Mit dem Wert werden der pH-Wert und die Temperatur des Wassers angegeben.

Messung: + 500 mV gemessen mit Platin-Elektrode gegen Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode,  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/l}$

Berechnung:  $U_H = (+ 500 + 217^5)) \text{ mV} = + 717 \text{ mV}$ , gerundet + 720 mV

<sup>4)</sup> Meßelektrode (siehe Abschnitt 7.1) ist die Metallelektrode, die stets am hochohmigen Eingang anzuschließen ist.

<sup>5)</sup> Wert aus Tabelle 2, für  $\vartheta = 10^\circ\text{C}$

Beispiel für die Angabe des Ergebnisses:

Redox-Spannung

(nach Verfahren DIN 38 404 – C 6)  $U_H = + 720 \text{ mV}$

Temperatur des Wassers  $\vartheta = 10,3 \text{ }^\circ\text{C}$

pH-Wert des Wassers 7,3

## 11 Analysenbericht

Der Bericht soll sich auf dieses Verfahren beziehen und folgende Einzelheiten enthalten:

- genaue Identifizierung der Wasserprobe
- Angabe des Ergebnisses nach Abschnitt 10
- Probenvorbehandlung, falls eine solche durchgeführt wurde
- jede Abweichung von dieser Vorschrift und Angabe aller Gründe, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflußt haben.

Tabelle 2. **Standardspannungen  $U_B$  einiger Bezugselektroden, gerundet auf 1 mV [3] [4]**

Tempe- ratur $\vartheta$  °C	$U_B$ Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /KCl	$U_B$ Ag/AgCl/KCl			
	$c(\text{KCl})$				
	gesättigt	1 mol/l	3 mol/l	3,5 mol/l	gesättigt
	Standardspannung $U_B$ mV				
0	260	249	224	222	221
5	257	247	221	219	216
10	254	244	217	215	212
15	251	242	214	212	207
20	248	239	211	208	202
25	244	236	207	204	197
30	241	233	203	200	192
35	238	230	200	195	187
40	234	227	196	191	181
45	231	224	192	187	176
50	227	221	188	182	171

## Zitierte Normen und andere Unterlagen

- DIN 1323 Elektrische Spannung, Potential, Zweipolquelle, elektromotorische Kraft; Begriffe
- DIN 12 242 Teil 1 Laborgeräte aus Glas; Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen, Maße, Toleranzen
- DIN 12 775 Laborgeräte aus Glas; Laborthermometer, Skalenwerte 0,1 °C, 0,2 °C und 0,5 °C
- DIN 19 261 pH-Messung; Begriffe für Meßverfahren mit Verwendung galvanischer Zellen
- DIN 38 404 Teil 5 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung des pH-Wertes (C 5)
- [1] Hässelbarth, Ulrich: Bestimmung des Redoxpotentials, Handbuch der Lebensmittelchemie 8. Band, Teil 1 und 2, Wasser und Luft, Springer Verlag, Berlin, 1970
- [2] Galster, Helmut: Natur, Messung und Anwendung der Redox-Spannung, Chemie für Labor und Betrieb 30, 330–335 und 377–380 (1979)
- [3] Baucke, Friedrich G. K.: Standardpotentiale der Silber/Silberchlorid-Elektrode in 3,5 molarer und in gesättigter Kaliumchloridlösung unter Verwendung entsprechender Membranelektroden, Chemie Ing. Techn. 47, 565–566 (1975)
- [4] Clark, W. M.: Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems The Williams & Wilkins Company, Baltimore, 1960

## Erläuterungen

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren

„Bestimmung der Redox-Spannung (C 6)“.

Darüber hinaus werden alle bisher in dem Loseblattwerk „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ enthaltenen Einheitsverfahren sukzessive in das Deutsche Normenwerk übernommen, so daß nach einer Übergangszeit sämtliche Einheitsverfahren als DIN-Normen vorliegen. Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefaßt erhältlich. Das oben genannte Loseblattwerk der Verlag Chemie GmbH wird daneben mit den genormten Einheitsverfahren weiter publiziert werden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38 402)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38 404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38 405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38 406)
Gemeinsam erfaßbare Stoffe (Gruppe F)	
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38 408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38 409)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38 411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38 412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38 413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38 414)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt Ihnen die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (030) 26 01-4 23, oder der Beuth Verlag GmbH, Postfach 11 07, 1000 Berlin 30, gerne Auskunft.

### **Internationale Patentklassifikation**

G 01 N 33-18