

# Photometrische Bestimmung von Chlordioxid - ÖNORM M 6625

Arno Sorger

## Chlordioxid

Chlordioxid  $\text{ClO}_2$  ist ein gelbliches, stark stechend riechendes, giftiges ( $\text{LC}_{50,R}$  32-46 ppm; MAK-Wert 0,1 ppm bzw. 0,3 mg/m<sup>3</sup>) Gas. Chlordioxid weist eine starke mikrobizide Wirkung auf, wobei es im Gegensatz zu Chlor (bzw. der daraus gebildeten hypochlorigen Säure) ein deutlich breiteres Wirkspektrum (inkl. Protozoen) aufweist (vgl. Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Antiseptik und Konservierung).

Als Desinfektionsmittel hat es den Vorteil, dass keine Chloramine, Chlorphenole oder Trihalogenmethane – diese Reaktionsprodukte sind vor allem für den „Chlorgeruch“ und „Chlorgeschmack“ verantwortlich – gebildet werden.

Chlordioxid wird daher in der Trinkwasserdesinfektion gerne als Alternative zur Desinfektion mit Hypochloriger Säure eingesetzt.

## Chlordioxid als Trinkwasserdesinfektionsmittel

Chlordioxid ist im österreichischen Lebensmittelbuch Kapitel B1 – Trinkwasser als Desinfektionsmittel in einer Konzentration von maximal 0,2 mg/l nach Abschluss der Aufbereitung (Zugabe maximal 0,4 mg/l; der Zerfall zu Chlorit und Chlorat – mit einer maximal zulässigen Konzentration von 0,2 mg/l – ist zu beachten).

## Nachweis und Analytik von Chlordioxid

Das derzeit einzige genormte Verfahren ist die DIN 38408-5, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gasförmige Bestandteile (Gruppe G); Bestimmung von Chlordioxid (G 5). Bei diesem Verfahren erfolgt die Bestimmung mittels Redox Titration gegen Eisen (II) Sulfat, wobei als Indikator DPD (N,N-Diethyl-1,4-phenyldiaminsulfat) eingesetzt wird.



Ein vergleichbares genormtes titrimetrisches Verfahren gibt es auch für Hypochlorit („freies Chlor“, ÖNORM EN ISO 7393-1).

## Photometrische Analyse von Chlordioxid

DPD kann als Farbstoff aber auch direkt zur photometrischen Bestimmung eingesetzt werden.

Für „Freies Chlor“ bzw. „Gesamtchlor“ (ÖNORM EN ISO 7393-2) und Ozon (ÖNORM M 6619) gibt es entsprechende Normen.

Da titrimetrische Bestimmungen vor Ort aufwendig sind, wird auch Chlordioxid oftmals photometrisch bestimmt.



Die Hersteller von photometrischen Testkits für Chlor und Ozon weisen in ihren Anleitungen auch Methoden zur Bestimmung von Chlordioxid auf.

Bisher fehlt aber der allgemein anerkannte Standard.

## ÖNORM M 6625

Auf Basis der vorhandenen Normen und der Anleitungen der Hersteller von Testkits wurde die ÖNORM M 6625 – „Bestimmung von Chlordioxid - Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenyldiamin für Routinekontrollen“ erarbeitet.

## Validierung des Verfahrens

Die DIN 38408-5 beschreibt eine Reihe von Maßnahmen, um Störungen zu eliminieren. Vergleichbares gilt für die ÖNORM M 6619.

Vorversuche zeigten, dass diese Maßnahmen für das photometrische Verfahren ungeeignet sind. Daher ist die Einschränkung ausdrücklich auf „Routinekontrollen“. Mögliche Störungen werden in der Norm nur angeführt, bei deren Auftreten, muss auf das titrimetrische Verfahren ausgewichen werden.

## Ringversuch mit standardisierter Chlordioxidlösung

Ein Ringversuch mit standardisierter Chlordioxidlösung erfolgte im Jänner 2024. Bei diesem Ringversuch wurde die titrimetrische Methode als Referenzverfahren mit geprüft. Während bei der titrimetrischen Methode die Messwertstreuung über den Konzentrationsbereich ähnlich blieb, zeigte sich, dass die Messunsicherheit bei der photometrischen Methode – erwartungsgemäß – bei niedrigen Konzentrationen deutlich geringer war. Die untere Bestimmungsgrenze liegt in etwa bei beiden Methoden bei ca.

0,05 mg/l. Ohne Verdünnung können photometrisch Konzentrationen bis maximal 2 mg/l gemessen werden, wobei ab 1 mg/l bereits mit Minderbefunden zu rechnen ist.

Sollwert aus Chlordioxidlösung	Titrimetrisches Verfahren DIN 38408-5		Filterphotometer		
	Mittelwert Messwert	Standardabweichung	Mittelwert Messwert	Standardabweichung (gesamt)	Standardabweichung (Analytiker)
0,5	0,57	0,023	0,50	0,055	0,027
0,05	0,06	0,000	0,04	0,015	0,003
0,2	0,23	0,000	0,19	0,030	0,016
1,0	1,00	0,000	0,96	0,081	0,039

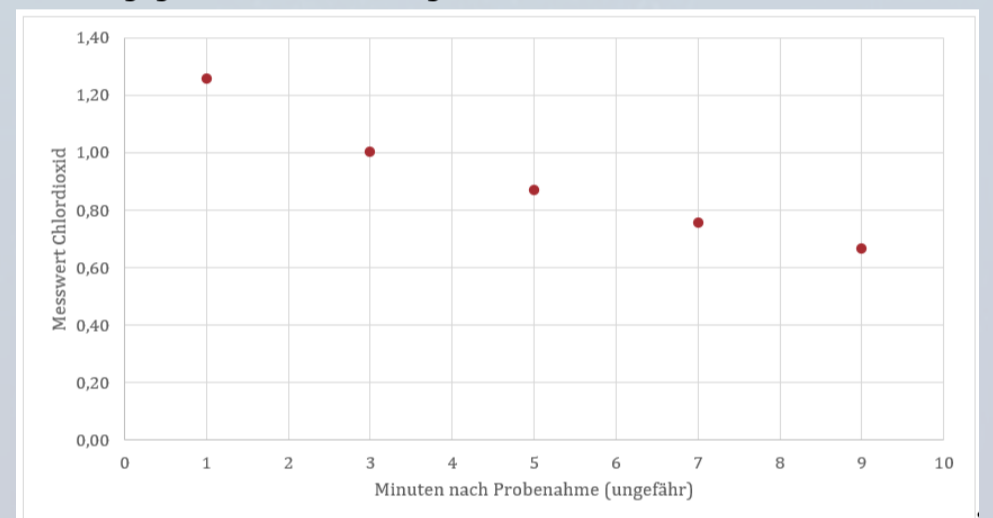
Tabelle 1 - Ergebnisse des Ringversuchs unter Laborbedingungen (in mg/l)

## Ringversuch unter Feldbedingungen

Nach den Erfahrungen unter standardisierten Bedingungen wurde ein Feldversuch mit 7 teilnehmenden Laboratorien und 13 Analytikern durchgeführt.

Ziel war, aufgrund von Mehrfachbestimmungen die Unterschiede bei Wiederholstandardabweichung, Abweichung zwischen den Analytikern und Abweichung zwischen den Methoden besser herauszuarbeiten.

Allerdings erwies es sich als unmöglich, die Ergebnisse zu reproduzieren. Die Ursache hierfür konnte in einer Abnahme der Chlordioxidkonzentration im Vorlagegefäß innerhalb weniger Minuten um fast 50% erkannt werden.



Grafik 1 - Abnahme von Chlordioxid nach der Probenahme

Neben der zeitlichen Komponente zeigte sich auch, dass sogar die Probenahmestelle im Wasserstrahl relevant ist.

Es konnte an dieser Probenahmestelle ein Unterschied von ca. 25%, abhängig ob die Probe oben - unmittelbar am Rohrende - oder unten kurz vor der Auffangwanne - entnommen wird, festgestellt werden.



## Erklärung und Schlussfolgerungen

Während Hypochlorige Säure in Form einer echten (Ionen-)Lösung im Wasser vorliegt, löst sich Chlordioxid in Wasser nur schlecht und liegt verstärkt in Form von Mikrobläschen vor. Diese neigen einerseits dazu, sich an Oberflächen anzulegen und führen so zur „Verstärkung“ einer Desinfektionswirkung, andererseits tritt auch „Ausgasen“ auf. Jedes Umfüllen, jedes Probenschwenken führt zu Verlust an Chlordioxid.

## Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass eine photometrische Bestimmung von Chlordioxid möglich ist. Um korrekte und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- Maximal 2 Minuten zwischen Probenahme und Messung
- Möglichst nahe dem Wasserauslass
- Schütteln, Wärme, helles Licht vermeiden
- Eine nicht vermeidbare Abfüllung muss ohne Lufteintrag erfolgen

## Kontakt:

Dr. Arno Sorger  
W.H.U. GmbH  
Bodenlehenstraße 15  
5500 Bischofshofen  
sorger@whu-lab.at  
www.whu-lab.at



39. Jahrestagung ÖGHMP  
Mai 2026

Die ÖNORM M 6625 wird in der ersten Jahreshälfte 2026 als Normentwurf veröffentlicht werden