

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — General measures of effects and substances (group H) — Part 22: Determination of dissolved adsorbable and organically bound halogens in salt loaded water (SPE-AOX) (H 22)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Détermination générale des effets et dosage des substances (groupe H) — Partie 22: Dosage des halogènes des composés organiques adsorbables dissous dans des eaux fort salinés (SPE-AOX) (H 22)

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang D).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist. Zu DIN 38409 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang D.

Der Anhang A ist normativ. Die Anhänge B bis D sind informativ.

Für diese Norm wurde ein Validierungsdokument erstellt, das Hintergrundinformationen zu dem Verfahren enthält.

Einleitung

Das Verfahren SPE-AOX ist eine analytische Konvention. Als Ergebnis wird ein Wert für einen Parameter erhalten, welcher für Kontrollzwecke der Wasserbeschaffenheit verwendet wird. Es wird das organisch gebundene Chlor, Brom und Iod (aber nicht Fluor) ermittelt, das unter spezifischen Bedingungen sowohl an Styrol-Divinylbenzol-copolymerisiertem Harz als auch an Aktivkohle adsorbiert werden kann.

Fortsetzung Seite 2 bis 22

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

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren gilt für die Bestimmung von gelösten adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX) in Wasserproben aller Art, einschließlich Meerwasser. Es dient der direkten Bestimmung einer Massenkonzentration von mehr als 10 µg/l der gelösten organisch gebundenen Halogene Chlor, Brom und Iod (angegeben als Chlorid), welche sowohl an Styrol-Divinylbenzol-copolymerisiertem Harz als auch an Aktivkohle adsorbierbar sind.

Anmerkung: Es wird empfohlen, die Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 nach der Leerwertmethode im Schnellschätzverfahren zu ermitteln. Danach kann die Bestimmungsgrenze dem neunfachen der Standardabweichung des Mittelwertes des Blindwertes gleichgesetzt werden.

Die Konzentration an anorganischem Chlorid in der Testprobe a (siehe 10.1) darf bis 100 g/l, der DOC bis 1 000 mg/l betragen. Proben mit höheren Konzentrationen müssen vor der Analyse verdünnt werden.

Unlösliche anorganische Chloride, Bromide oder Iodide, unlösliche organische Halogenverbindungen (Cl-, Br-, I-Verbindungen) sowie die an suspendierten Feststoffen adsorbierten bzw. in den Feststoffen eingeschlossenen Halogen(id)e werden nicht miterfasst.

Es ist davon auszugehen, dass die nach den beiden AOX-Verfahren DIN EN 1485 und DIN 38409-22 erzielten Ergebnisse nicht gleichwertig sind.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 12036

Laborgeräte aus Glas — Enghals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen.

DIN 12353

Laborgeräte aus Quarzglas (Kieselglas) und Quarzgut (Kieselgut) — Kolben aus Quarzglas (Kieselglas) — Rundkolben, Stehkolben und Erlenmeyerkolben.

DIN 12385

Laborgeräte aus Glas — Erlenmeyerkolben — weithalsig.

DIN 32645

Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen — Begriffe, Verfahren, Auswertung.

DIN 38402-41

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Ringversuche, Planung und Organisation (A 41).

DIN 38402-42

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Ringversuche, Auswertung (A 42).

DIN EN 1484:1997-08

Wasseranalytik — Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997.

DIN EN 1485:1996-11

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX); Deutsche Fassung EN 1485:1996.

DIN EN ISO 1042

Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042:1998); Deutsche Fassung EN ISO 1042:1999.

DIN ISO 1773

Laborgeräte aus Glas — Erlenmeyer-, Rund- und Stehkolben, enghalsig (ISO 1773:1997).

DIN ISO 3696

Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Gelöste adsorbierbare organisch gebundene Halogene in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX)

Die äquivalente Masse der Halogene Chlor, Brom und Iod in organischen Verbindungen sowie in sonstigen Verbindungen, die nach diesem Verfahren bestimmt und als Chlorid angegeben wird.

3.2 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Die äquivalente Masse der Halogene Chlor, Brom und Iod in organischen Verbindungen, die nach dem Verfahren DIN EN 1485 bestimmt und als Chlorid angegeben wird [DIN EN 1485:1996-11].

3.3 Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (DOC)

In Wasser enthaltener organisch gebundener Kohlenstoff aus Verbindungen, die ein Membranfilter der Porenweite 0,45 µm passieren. Cyanat und Thiocyanat werden auch erfasst [DIN EN 1484:1997-08].

3.4 Testprobe a für die Harzadsorption (siehe 10.1)

Aus der Originalprobe durch geeignete Aliquotier-, Verdünnungs- sowie gegebenenfalls Filtrationsschritte für die Adsorption an Harz gewonnene Testprobe.

3.5 Testprobe b für die Aktivkohleadsorption (siehe 10.2)

Eluat aus der Harzsäule (siehe 7.1), mit Wasser auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt.

4 Grundlage des Verfahrens

Das Verfahren beruht auf DIN EN 1485, wobei der Aktivkohleadsorption eine Adsorption an Styrol-Divinylbenzol-copolymerisiertem Harz vorgeschaltet wird und folgende Einzelschritte vorgenommen werden:

Sofern die Probe Partikel enthält, Filtration durch ein Filter mit der effektiven Porenweite von 0,45 µm.

Anschließend Ansäuern der Wasserprobe mit Salpetersäure. Adsorption der in der Wasserprobe enthaltenen organischen Substanzen an Styrol-Divinylbenzol-copolymerisiertem Harz. Verdrängen der anorganischen Halogenide durch Spülen des Harzes mit einer angesäuerten Natriumnitrat-Lösung. Elution des Harzes mit Methanol und Verdünnen der methanolischen Lösung mit Wasser.

Adsorption der in der Methanol/Wasserprobe enthaltenen organischen Substanzen an Aktivkohle entweder durch Schütteln (Schüttelverfahren), Rühren (Rührverfahren) oder durch Säulenadsorption. Verdrängen der anorganischen Halogenide durch Spülen der Aktivkohle mit einer angesäuerten Natriumnitrat-Lösung.

Verbrennung der beladenen Kohle im Sauerstoffstrom. Absorption der Halogenwasserstoffe und argentometrische Bestimmung der Halogenid-Ionen, z. B. mit der Mikrocoulometrie. Angabe des Ergebnisses als Massenkonzentration an Chlorid.

5 Störungen

Hohe SPE-AOX-Werte können durch die Gegenwart von Oxidationsmitteln (wie aktivem Chlor) verursacht werden. Diese Störungen lassen sich durch die Zugabe von Natriumsulfit, unmittelbar nach der Probenahme, verhindern.

Organische Brom- und Iodverbindungen können bei der Verbrennung elementares Brom bzw. Iod bilden, wobei höhere Oxidationsstufen dieser Elemente gebildet werden können. Aufgrund des Detektionsverfahrens werden diese SPE-AOX-Fractionen nur unvollständig erfasst, was zu Minderbefunden führt.

Mikroorganismen können aufgrund ihres Chloridgehaltes zu Überbefunden führen. In diesem Fall darf die Probe frühestens 8 h nach dem Ansäuern analysiert werden.

Alkohole, Aromaten oder Carbonsäuren können in manchen Fällen (z. B. ab einem DOC-Äquivalent von 100 mg/l) zu Unterbefunden führen.

6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der Äquivalente von gelöstem adsorbierbarem organisch gebundenem Chlor, Brom und Iod als Chlorid in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX) (H 22):

Verfahren DIN 38409 — H 22

7 Geräte

7.1 Adsorptionsapparatur für das Harz

Siehe Beispiel Bild B.1. Geeignetes Adsorptionsrohr, gefüllt mit z. B. 1 ml Styrol-Divinylbenzol-copolymerisiertem Harz (siehe 8.12). Fertig gefüllte Säulen mit z. B. 1,5 g Adsorberharz sind kommerziell erhältlich¹⁾. Die Probe wird von oben auf die Säule aufgebracht und mit Überdruck, z. B. mittels einer Kolbenpumpe mit PTFE-Schlauch (PTFE Polytetrafluorethen), durch die Säule transportiert.

7.2 Aktivkohle-Adsorptionsapparatur

7.2.1 Adsorptionsapparatur für das Schüttelverfahren (siehe 10.3.2)

7.2.1.1 Filtrationsgerät, z. B. mit Filtertrichter, Fassungsvermögen $V = 0,15$ l, Filterdurchmesser 25 mm

7.2.1.2 Polycarbonat-Membranfilter, z. B. mit Durchmesser 25 mm und Porenweite $0,45\text{ }\mu\text{m}$ oder gleichwertiges Filtermaterial

7.2.1.3 Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 250 ml, z. B. Kolben DIN 12353 — ENS 250 — 29 (mit Hülsenschliff NS 29/32), Kolben DIN 12385 — WE 250 oder Erlenmeyerkolben nach DIN ISO 1773

7.2.1.4 Mechanische Schüttelmaschine für die in 7.2.1.3 beschriebenen Kolben, z. B. mit einem Probentisch

7.2.2 Adsorptionsapparatur für das Rührverfahren [6] (siehe 10.3.3)

7.2.2.1 Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 100 ml, z. B. Kolben nach DIN 12353 — ENS 100 — 29 (mit Hülsenschliff NS 29/32), Kolben nach DIN 12385 — WE 100 oder Erlenmeyerkolben nach DIN ISO 1773

7.2.2.2 Haltevorrichtung für Aktivkohlevlies, z. B. Spiraldraht, befestigt an Stopfen¹⁾

7.2.2.3 Aktivkohlevlies, z. B. runde Scheibe $13\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ aus Aktivkohlefasern (100 % Kohlenstoff), spezifische Oberfläche $1600\text{ m}^2/\text{g}$, Masse 25 mg (es werden je Bestimmung zwei Vliese mit einer Gesamtmasse an Aktivkohle von 50 mg verwendet)¹⁾

7.2.2.4 Magnetrührer

7.2.2.5 Waschvorrichtung, z. B. zylindrischer Glastrichter zur Fixierung des Aktivkohlevlieses¹⁾

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin.

7.2.3 Adsorptionsapparatur für das Säulenverfahren (siehe 10.3.4)

- Geeignete Pumpe, z. B. eine Kolbenpumpe mit PTFE-Schlauch und zwei Adsorptionsrohren von etwa 3 mm Innendurchmesser und 40 mm bis 50 mm Länge, welche vertikal hintereinander angeordnet sind. Andere Säulendimensionen sind zulässig. Jedes Rohr sollte mit etwa 50 mg Aktivkohle gefüllt werden. Die Probe wird von oben auf die Säule aufgebracht und mit Überdruck durch die Säule transportiert.

7.2.4 Keramikwolle oder gleichwertiges halogenfreies Material zur Fixierung der Aktivkohle in den Säulen

7.3 Apparaturen zum Verbrennen und Detektieren

7.3.1 Verbrennungsapparatur

- Ofen, der bis mindestens 950 °C aufgeheizt werden kann, ausgerüstet mit einem Quarzrohr, Innendurchmesser 2 cm bis 4 cm und einer Länge von etwa 30 cm (siehe Beispiel Bild B.2). Sowohl senkrecht als auch waagrecht angeordnete Verbrennungsrohre sind üblich.

7.3.2 Quarzbehälter, passend zum Quarzrohr

7.3.3 Argentometrische Messeinrichtung zur Bestimmung von Halogenidkonzentrationen, z. B. Mikrocoulometer, geeignet zur Bestimmung von 1 µg Chlorid absolut mit einem Variationskoeffizienten von $\leq 10\%$ (Wiederholpräzision) oder eine ähnliche Einrichtung zur Bestimmung von Chlorid-Ionen.

7.3.4 Absorber, gefüllt mit Schwefelsäure (siehe 8.5) zur Trocknung des Gasstromes. Die Säure darf nicht in den Ofen zurückschlagen.

7.3.5 Spritze, geeignet zum Pipettieren von 10 µl bis 100 µl Salzsäure (siehe 8.4)

7.4 Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml,
z. B. Messkolben ISO 1042 — A 1 000 — C

7.5 Standflasche aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Standflasche DIN 12036 — E 1 000 — G

8 Reagenzien

8.1 Allgemeines

Nur Reagenzien mit dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ verwenden. Wasser der Qualität 1 nach DIN ISO 3696 verwenden. Reagenzien und die Gase auf Reinheit prüfen.

Der SPE-AOX der Reagenzien sollte im Vergleich zum niedrigsten zu bestimmenden SPE-AOX-Gehalt vernachlässigbar klein sein. Der gesamte durch Wasser, Reagenzien und Gase hervorgerufene SPE-AOX-Gehalt kann durch Messen des Gesamtblindwertes (siehe 10.7) ermittelt werden.

8.2 Aktivkohle

Für das Schüttelverfahren ist Aktivkohle mit einer Korngröße von etwa 10 µm bis 50 µm angemessen. Aktivkohlevliese für das Rührverfahren sind kommerziell erhältlich¹⁾. Für das Säulenverfahren sollte Aktivkohle mit einer Korngröße von etwa 50 µm bis 150 µm verwendet werden.

Zur Handhabung der Aktivkohle siehe Anhang A.

Für die Bestimmung der Adsorptionskapazität können verschiedene Verfahren verwendet werden. Eines dieser Verfahren ist in [1] beschrieben. Die Iodzahl gibt einen Hinweis auf die Adsorptionskapazität der Aktivkohle. Nach dem in [1] angegebenen Verfahren müssen die Iodzahlen größer als 1050 sein.

Der Blindwert der gewaschenen Aktivkohle sollte kleiner als 15 µg Chlorid je Gramm Aktivkohle sein.

8.3 Salpetersäure, HNO_3 , $\rho = 1,4 \text{ g/ml}$, Massenanteil $\text{HNO}_3 = 65 \%$

8.4 Salzsäure, HCl , $c(\text{HCl}) = 0,010 \text{ mol/l}$

Die Stoffmengenkonzentration muss genau bekannt sein, da die Säure zur Prüfung der Mikrotitration verwendet wird (siehe 10.6.1).

8.5 Schwefelsäure, H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$

8.6 Gase für die Verbrennung, z. B. Sauerstoff (O_2) oder eine Mischung aus Sauerstoff und einem Inertgas

8.7 Nitrat-Stammlösung, $c(\text{NaNO}_3) = 0,2 \text{ mol/l}$

— 17 g Natriumnitrat (NaNO_3) in einem 1000-ml-Messkolben (siehe 7.4) in Wasser lösen, 1,4 ml Salpetersäure (siehe 8.3) zusetzen und mit Wasser (siehe 8.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist in Glasflaschen (siehe 7.5) aufbewahrt 3 Monate haltbar.

8.8 Nitrat-Waschlösung, $c(\text{NaNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$

— 50 ml Nitrat-Stammlösung (siehe 8.7) in einen 1000-ml-Messkolben pipetieren und mit Wasser (siehe 8.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist 1 Monat haltbar.

8.9 Natriumsulfit-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1 \text{ mol/l}$

— 126 g Natriumsulfit (Na_2SO_3) in einem 1000-ml-Messkolben in Wasser lösen und mit Wasser (siehe 8.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist bei 2 °C bis 8 °C 1 Monat haltbar.

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin.