

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Quecksilber Verfahren nach Anreicherung durch Amalgamierung Deutsche Fassung EN 12338 : 1998	DIN EN 12338
--	---	--

ICS 13.060.01

Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Quecksilber, Anreicherung, Reduktionsverfahren, Amalgamtechnik

Water quality — Determination of mercury — Methods after enrichment by amalgamation; German version EN 12338 : 1998

Qualité de l'eau — Dosage du mercure — Méthodes après enrichissement par amalgame; Version allemande EN 12338 : 1998

Die Europäische Norm EN 12338 : 1998 hat den Status einer Deutschen Norm.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Kationen (Gruppe E)

und beschreibt das Verfahren

Bestimmung von Quecksilber — Verfahren nach Anreicherung durch Amalgamierung (E 31)

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 12338, die vom CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der formellen Abstimmung angenommen.

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

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall ja nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefaßt erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von dem WILEY-VCH Verlag publiziert. Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit dem WHG und allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) herausgegeben worden.

Fortsetzung Seite 2
und 24 Seiten EN

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

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 38402)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Europäischer und Internationaler Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der „Deutschen Einheitsverfahren“ sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Telefon (0 30) 26 01 – 24 23, oder der Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin), Auskunft.

ICS 13.060.01

Deskriptoren: Wasseruntersuchung, Oberflächenwasser, Grundwasser, Abwasser, chemische Analyse, Gehaltsbestimmung, Quecksilber, Reduktionsverfahren, Natriumtetraborat, Zinnchlorid

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

Bestimmung von Quecksilber
Verfahren nach Anreicherung durch Amalgamierung

Water quality — Determination of mercury — Methods
after enrichment by amalgamation

Qualité de l'eau — Dosage du mercure — Méthodes
après enrichissement par amalgame

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 21. Juni 1998 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	4
3 Allgemeine Störungen	4
4 Bestimmung von Quecksilber nach Reduktion mit Zinn(II)chlorid und Anreicherung nach der Amalgamtechnik	6
4.1 Arbeitsbereich	6
4.2 Grundlage des Verfahrens	6
4.3 Störungen	6
4.4 Reagenzien	6
4.5 Geräte	9
4.6 Probenahme und Probenvorbehandlung	9
4.7 Aufschlußverfahren mit Kaliumpermanganat und Peroxodisulfat	10
4.8 Durchführung	10
4.9 Auswertung	13
4.10 Angabe der Ergebnisse	13
4.11 Analysenbericht	13
5 Bestimmung von Quecksilber nach Reduktion mit Natriumtetra- hydroborat und Anreicherung nach der Amalgamtechnik	14
5.1 Arbeitsbereich	14
5.2 Grundlage des Verfahrens	14
5.3 Störungen	14
5.4 Reagenzien	14
5.5 Geräte	15
5.6 Probenahme und Probenvorbereitung	15
5.7 Aufschlußverfahren	17
5.8 Durchführung	17
5.9 Auswertung	18
5.10 Angabe der Ergebnisse	18
5.11 Analysenbericht	18
6 Verfahrenskenndaten	18
Anhang A (informativ) Ultraschallaufschluß	22
Anhang B (informativ) Autoklavenaufschluß	22
Anhang C (informativ) Mikrowellenaufschluß	23
Anhang D (informativ) Literaturhinweise	24

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm enthält vier informative Anhänge.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 1999, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 1999 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

Einleitung

Bei Anwendung der Norm sollte im Einzelfall je nach Aufgabenstellung geprüft werden, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen notwendig ist.

Es ist absolut wichtig, daß die Untersuchungen nach dieser Norm von ausreichend qualifiziertem Fachpersonal durchgeführt werden.

In natürlichen Gewässern sind Quecksilberverbindungen im allgemeinen in nur sehr geringen Konzentrationen von weniger als 0,1 µg/l enthalten. Höhere Konzentrationen können z. B. in Abwässern auftreten.

Quecksilber kann sowohl in organischer, wie in anorganischer Bindung vorliegen. In Sedimenten und Schlamm kann sich Quecksilber anreichern.

WARNHINWEIS: Quecksilber und Quecksilberverbindungen sind sehr toxisch. Bei der Handhabung von Proben, die Quecksilber enthalten oder enthalten können, wird extreme Vorsicht empfohlen.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt in zwei Abschnitten Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber fest, wobei entweder Zinn(II)chlorid oder Natriumtetrahydroborat als Reduktionsmittel verwendet werden. Die in den Abschnitten 4 und 5 beschriebenen Verfahren sind geeignet zur Bestimmung von Quecksilber in Wasser, z. B. in Grund-, Oberflächen- und Abwasser, im Konzentrationsbereich von 0,01 µg/l bis 1 µg/l. Höhere Konzentrationen lassen sich nach entsprechender Verdünnung der Wasserprobe bestimmen.

Die Gesamtquecksilber-Massenkonzentration wird nach Aufschluß bestimmt. Werden nur die löslichen Quecksilberverbindungen bestimmt, wird die Probe vor dem Aufschluß durch ein Membranfilter, Porenweite 0,45 µm, filtriert.

Ein- oder zweiwertiges Quecksilber wird im sauren Medium durch Reduktionsmittel wie Zinn(II)chlorid, SnCl_2 , oder Natriumtetrahydroborat, NaBH_4 , zur elementaren Form reduziert. Das elementare Quecksilber wird dann mit Hilfe eines Inertgasstroms ausgetrieben und über ein Edelmetall mit großer Oberfläche, wie Gold-Platingaze, geleitet, auf der Quecksilber adsorbiert wird. Durch rasches Aufheizen wird das Quecksilber vom Absorbens wieder freigesetzt und mit einem Trägergas in eine geeignete Küvette überführt. Die Extinktionen werden bei einer Wellenlänge von 253,7 nm im Strahlengang eines Atomabsorptionsspektrometers gemessen; die Konzentrationen werden mit Hilfe einer Bezugskurve ermittelt.

Um alle Quecksilberverbindungen vollständig zu zersetzen, ist ein Aufschlußverfahren notwendig. Auf einen Aufschluß kann nur dann verzichtet werden, wenn sichergestellt ist, daß auch ohne diese Vorbehandlung das gesamte Quecksilber erfaßt wird.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische 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 Publikation nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

EN 25667-1 : 1993

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1 : 1980)

EN 25667-2 : 1993

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik (ISO 5667-2 : 1991)

EN ISO 5667-3 : 1995

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (ISO 5667-3 : 1994)

3 Allgemeine Störungen

Bei der Bestimmung von Quecksilber besteht die Gefahr von Austauschreaktionen, d. h. Adsorption oder Desorption an den Gefäßwänden. Daher sollten die Anweisungen in 4.6 genau befolgt werden.

Quecksilberdampf kann durch verschiedene Kunststoffe diffundieren; diese Eigenschaft muß bei der Auswahl des Schlauchmaterials in Betracht gezogen werden. Glasrohre oder spezielle Kunststoffschläuche wie z. B. PEP-Schläuche (PEP = Perfluoriertes Ethen-Propen-Polymerisat) können verwendet werden. Siliconschläuche z. B. sind ungeeignet.

Flüchtige organische Substanzen können im UV-Bereich absorbieren und auf diese Weise Quecksilber vortäuschen. Sie können in den meisten Fällen durch die Zugabe von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung und vor der Reduktion der Quecksilberverbindung durch 10minütiges Ausblasen mit einem Inertgas entfernt werden. Oft kann eine derartige nicht-spezifische Absorption durch ein Untergrund-Kompensationssystem eliminiert werden.

Alle Lösungen werden vor der Reduktion und der Entfernung des Quecksilberdampfes auf die gleiche Ausgangstemperatur ($< 25^{\circ}\text{C}$) gebracht. Wasserkondensation auf den Küvettenfenstern kann durch Beheizen der Küvette z. B. mit einer Infrarotlampe verhindert werden.

Die Störungen durch andere in der Matrix vorhandene Elemente hängen von der Wahl des Reduktionsmittels ab. Elemente, die in höherer Konzentration vorhanden sind als in Tabelle 1 aufgeführt, können zu Minderbefunden führen.

Bei Verwendung von Zinn(II)chlorid anstelle von Natriumtetrahydroborat als Reduktionsmittel sind die Störungen durch Schwermetalle weniger stark. Werden Fließanalysensysteme eingesetzt, so können die Störungen kleiner sein als in Tabelle 1 angegeben.

Durch die Verwendung von Zinn(II)chlorid wird die Apparatur so stark mit Zinn verunreinigt, daß bei der nachfolgenden Verwendung von Natriumtetrahydroborat erhebliche Störungen auftreten. Aus diesem Grund werden jeweils eigene Systeme für die Reduktion mit Zinn(II)chlorid bzw. Natriumtetrahydroborat verwendet.

Tabelle 1: Zulässige Konzentrationen einiger Matrixelemente in einer Meßlösung, in mg/l

Reduktionsmittel	NaBH_4	NaBH_4	SnCl_2
Medium	0,5 mol/l HCl	5 mol/l HCl + 0,2 g/l Fe(III)	0,5 mol/l HCl
Element			
Cu(II)	10	10	500
Ni(II)	1	500	500
Ag(I)	0,1	10	1
I^-	100	10	0,1
As(V)	0,5	0,5	0,5
Bi(III)	0,05	0,5	0,5
Sb(III)	0,5	0,5	0,5
Se(IV)	0,005	0,05	0,05

4 Bestimmung von Quecksilber nach Reduktion mit Zinn(II)chlorid und Anreicherung nach der Amalgamtechnik

4.1 Arbeitsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung der Massenkonzentration an Quecksilber im Konzentrationsbereich von 0,01 µg/l bis 1 µg/l. Höhere Konzentrationen können nach Verdünnen der Wasserprobe bestimmt werden.

ANMERKUNG: Messungen in diesem Konzentrationsbereich verlangen den Einsatz von Reagenzien höchster Reinheit, höchste Sauberkeit der Laborgeräte, quecksilberfreie Laborluft und ein sehr stabiles Meßsystem.

4.2 Grundlage des Verfahrens

Quecksilber wird durch Zinn(II)chlorid zur elementaren Form reduziert und mit einem Trägergas über ein Edelmetall großer Oberfläche, z. B. Gold-Platingaze, geleitet, auf der das Quecksilber adsorbiert wird.

Durch rasches Aufheizen wird das Quecksilber vom Absorbens freigesetzt und mit einem Trägergas zur Meßküvette transportiert, in der die Extinktion bei 253,7 nm gemessen wird.

4.3 Störungen

Siehe auch Abschnitt 3.

Iodid in Konzentrationen von > 0,1 mg/l stört die Bestimmung durch die Bildung von Quecksilberkomplexen. In diesem Fall ein anderes Verfahren, z. B. die Reduktion mit Natriumtetrahydroborat (siehe Abschnitt 5) anwenden.

Wegen des Redoxpotentials der Zinn(II)chlorid-Lösung lassen sich viele anorganische Quecksilberverbindungen wie Quecksilbersulfid und organische Quecksilberverbindungen ohne vorhergehenden Aufschluß nicht vollständig reduzieren.

4.4 Reagenzien

4.4.1 Allgemeine Anforderungen

Als Chemikalien müssen mindestens solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder solche mit dem geringstmöglichen Quecksilbergehalt verwendet werden. Das Wasser muß doppelt destilliert oder von vergleichbarem Reinheitsgrad sein. Der Gehalt des Wassers oder der Reagenzien an Quecksilber muß im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

4.4.2 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$

4.4.3 Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

4.4.4 Salzsäure, $\rho(\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/ml}$

4.4.5 Kaliumpermanganat-Lösung:

50 g Kaliumpermanganat, KMnO_4 , in 1 000 ml Wasser lösen.