

Wasserbeschaffenheit
Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit,
Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat
mittels Ionenchromatographie
Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer (ISO 10304-1 : 1992)
Deutsche Fassung EN ISO 10304-1 : 1995

DIN
EN ISO 10304-1

ICS 13.060.40

Ersatz für DIN 38405-19 : 1988-02

Deskriptoren: Wasseruntersuchung, Trinkwasser, Grundwasser,
Oberflächenwasser, Gehaltsbestimmung

Water quality — Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions — Part 1: Method for water with low contamination (ISO 10304-1 : 1992);

German version EN ISO 10304-1 : 1995

Qualité de l'eau — Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide — Partie 1: Méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées (ISO 10304-1 : 1992); Version allemande EN ISO 10304-1 : 1995

Die Europäische Norm EN ISO 10304-1 : 1995 hat den Status einer Deutschen Norm.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Anionen (Gruppe D)

und beschreibt das Verfahren:

Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat in gering belasteten Wässern mittels Ionenchromatographie (D 19)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 10304-1, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde von CEN aufgrund der Ergebnisse des Einstufigen Annahmeverfahrens (UAP) ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 10304-1 übernommen.

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

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je 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 der VCH Verlagsgesellschaft publiziert. Die für das Wasserhaushalts-

Fortsetzung Seite 2 und 3
und 21 Seiten EN

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

Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid,
Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat
und Sulfat in gering gelasteten Wässern mittels
Ionenchromatographie

2

2

DIN EN ISO 10304-1 : 1995-04

gesetz (WHG) relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit dem WHG und allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) herausgegeben worden.

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)
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)

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, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin; Postanschrift 10772 Berlin, Auskunft.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5667-1	siehe DIN EN 25667-1
ISO 5667-2	siehe DIN EN 25667-2
ISO 5667-3	siehe E DIN 38402-21

Änderungen

Gegenüber DIN 38405-19 : 1988-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Der Titel wurde geringfügig geändert.
- b) Inhalt geringfügig geändert hinsichtlich Aufbau, Durchführung und Auswertung des Analysenverfahrens.

Frühere Ausgaben

DIN 38405-19: 1988-02

Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid,
Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat
und Sulfat in gering gelasteten Wässern mittels
Ionenchromatographie

3

DIN EN ISO 10304-1 : 1995-04

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise in nationalen Zusätzen

- DIN EN 25667-1 Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1 : 1993); Deutsche Fassung EN 25667-1 : 1993
- DIN EN 25667-2 Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik (ISO 5667-2 : 1991); Deutsche Fassung EN 25667-2 : 1993
- E DIN 38402-21 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben; Hinweise zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben (A 21)

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Wasser, Qualität, Wasserverschmutzung, auflösbare Materie, chemische Analyse, Gehaltsbestimmung, Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat, Sulfat, Ionchromatographie

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit,
Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat
mittels Ionenchromatographie**

**Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer
(ISO 10304-1 : 1992)**

Water quality — Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions — Part 1: Method for water with low contamination (ISO 10304-1 : 1992)

Qualité de l'eau — Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide — Partie 1: Méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées (ISO 10304-1 : 1992)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1994-11-03 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 und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

European Committee for Standardization

Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid,
Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat
und Sulfat in gering gelasteten Wässern mittels
Ionenchromatographie

6

EN ISO 10304-1 : 1995

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom CEN/TC 230 "Wasseranalytik" aus der Arbeit des ISO/TC 147 "Water quality" der International Organization for Standardization, (ISO) übernommen.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten; entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 1995, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 1995 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind folgende Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

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

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 10304-1 : 1992 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG: Die normativen Verweisungen auf internationale Publikationen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

Einleitung

Zur Bestimmung der Anionen können verschiedene Ionenchromatographie-Systeme eingesetzt werden. Es ist daher nicht angebracht, den verwendeten Säulentyp, die mobile Phase oder den Detektor usw. zu spezifizieren. Derartige detaillierte Informationen sind folglich in dem Verfahren nicht enthalten; lediglich Hinweise werden gegeben. Die an die ionenchromatographische Bestimmung zu stellenden Qualitätsanforderungen werden allerdings definiert.

1 Anwendungsbereich

1.1 Allgemeines

Dieser Teil der EN ISO 10304 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat in wenig belasteten Wässern (wie z.B. Trinkwasser, Niederschlagswasser, Grundwasser und Oberflächenwasser) in den folgenden Massenkonzentrationen:

Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid,
Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat
und Sulfat in gering gelasteten Wässern mittels
Ionenchromatographie

7

EN ISO 10304-1 : 1995

Fluorid (F):	0,01 mg/l bis 10 mg/l
Chlorid (Cl):	0,1 mg/l bis 50 mg/l
Nitrit (NO ₂):	0,05 mg/l bis 20 mg/l
Orthophosphat (PO ₄):	0,1 mg/l bis 20 mg/l
Bromid (Br):	0,05 mg/l bis 20 mg/l
Nitrat (NO ₃):	0,1 mg/l bis 50 mg/l
Sulfat (SO ₄):	0,1 mg/l bis 100 mg/l

ANMERKUNG 1: In dieser Norm werden für die Anionen Symbole ohne Ladungszahlen verwendet.

In Einzelfällen kann durch Variation der Arbeitsbedingungen (z. B. Probenvolumen, Verdünnung, Trennsäulen, Aufkonzentrierung, Detektorempfindlichkeit) der Anwendungsbereich verändert werden.

1.2 Störungen

1.2.1 Höhere Konzentrationen einiger organischer Säuren, wie Malonsäure, Maleinsäure und Apfelsäure, können die Bestimmung der anorganischen Anionen beeinflussen.

1.2.2 Die Fluorid-Bestimmung wird besonders durch die Anwesenheit von Ameisensäure, Essigsäure und Carbonat bereits in geringen Konzentrationen gestört.

1.2.3 Querempfindlichkeit (unzureichende Trennung) können bei großen Konzentrationsunterschieden zwischen den zu bestimmenden Anionen (F, Cl, NO₂, PO₄, Br, NO₃ und SO₄) auftreten.

1.2.4 Bromid und Phosphat stören im definierten Anwendungsbereich nicht, sofern sie nicht angeführt werden.

1.2.5 In gepufferten Eluenten (z.B. Carbonat/Hydrogencarbonat) wird die Bestimmung durch den pH-Wert der Probe (pH = 2 bis 9) nicht beeinflusst.

1.2.6 Die Verhältnisse der Massenkonzentration nach Tabelle 1 wurden für verschiedene typische Bedingungen experimentell geprüft; bei der Verwendung von 50 µl Probenvolumen für die Chromatographie treten keine Störungen auf.

1.2.7 Die Angaben von 1.2.4 bis 1.2.6 gelten nur, wenn die Qualitätsanforderungen an die Trennsäule erfüllt sind (siehe Abschnitt 6) und die elektrische Leitfähigkeit der Probe 1000 µS/cm (Ausnahme: Fluorid, < 500 µS/cm) nicht überschreitet. Bei realen Proben muß die Peak-Auflösung (*R*) besser als 1,3 sein (siehe Bild 3).

1.2.8 Feststoffe und organische Wasserinhaltsstoffe (wie z.B. Mineralöle, Detergentien und Huminsäuren) verkürzen die Lebensdauer der Trennsäule und sollten daher vor der Analyse abgetrennt werden (siehe Abschnitt 7).

EN ISO 10304-1 : 1995

1.2.9 Anorganische Säurebestandteile wie Fluorborat oder Chlorit können die Bestimmung stören.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Normen enthalten Festlegungen, die, durch die Verweisung in diesem Text, auch für diese Internationale Norm gelten. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm basieren, sind gehalten, nach Möglichkeit jeweils die neuesten Ausgaben der nachfolgend aufgeführten Normen anzuwenden. IEC- und ISO-Mitglieder verfügen über Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

ISO 5667-1 : 1980

Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes

ISO 5667-2 : 1991

Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques

ISO 5667-3 : 1994

Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples

ISO 8466-1 : 1990

Water quality — calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.

3 Grundlage des Verfahrens

Die Ionen werden flüssigkeits-chromatographisch mit einer Trennsäule getrennt. Als stationäre Phase dient in der Regel ein Anionenaustauscher niedriger Kapazität. Als mobile Phase (Eluent) kommen grundsätzlich wäßrige Lösungen von Salzen schwacher ein- oder zweibasiger Säuren in Frage (siehe 4.11).

Die Detektion kann mit verschiedenen physikalischen Verfahren erfolgen. Üblicherweise werden Leitfähigkeitsdetektoren verwendet; teilweise auch mit Suppressoren (Kationenaustauscher), die die Leitfähigkeit des Eluenten erniedrigen und die Probespezies in ihre korrespondierenden Säuren umwandeln. Weitere Angaben zu dieser Analysetechnik siehe [1] bis [10].

ANMERKUNG 2: Falls kein Suppressor eingesetzt wird, muß die Leitfähigkeit des Eluenten so gering als möglich sein. Literaturhinweise, die diese analytische Technik beschreiben, sind in Anhang A zusammengefaßt.

Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid,
Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat
und Sulfat in gering gelasteten Wässern mittels
Ionenchromatographie

9

EN ISO 10304-1:1995

Tabelle 1: Querempfindlichkeit der Anionen

Verhältnis der Massenkonzentration Meß-Ion/Stör-Ion		höchste zulässige absolute Stör-Ionenkonzentration mg/l	
F/Cl	1 : 500	Gesamtionen	400
Cl/NO ₂	1 : 50	NO ₂	5
Cl/NO ₃	1 : 500	NO ₃	500
Cl/SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
NO ₂ /Cl	1 : 250	Cl	100
NO ₂ /PO ₄	1 : 50	PO ₄	20
NO ₂ /NO ₃	1 : 500	NO ₃	500
NO ₂ /SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
PO ₄ /Cl	1 : 500	Cl	500
PO ₄ /NO ₃	1 : 500	NO ₃	400
PO ₄ /Br	1 : 100	Br	100
PO ₄ /NO ₂	1 : 100	NO ₂	100
PO ₄ /SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
Br/Cl	1 : 500	Cl	500
Br/PO ₄	1 : 100	PO ₄	100
Br/NO ₃	1 : 50	NO ₃	100
Br/SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
NO ₃ /Cl	1 : 500	Cl	500
NO ₃ /Br	1 : 100	Br	100
NO ₃ /SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
SO ₄ /Cl	1 : 500	Cl	500
SO ₄ /NO ₃	1 : 500	NO ₃	400

4 Chemikalien

Als Chemikalien werden nur solche des Reinheitsgrades "zur Analyse" verwendet. Das Wasser muß eine elektrische Leitfähigkeit von $< 0,1 \mu\text{S/cm}$ aufweisen und darf keine Partikel $> 0,45 \mu\text{m}$ enthalten. Die Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid stört die Bestimmung nicht.

4.1 Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃)

4.2 Natriumcarbonat (Na₂CO₃)