

Wasserbeschaffenheit
Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie
 Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat
 (ISO 10304-3 : 1997)
 Deutsche Fassung EN ISO 10304-3 : 1997

DIN
EN ISO 10304-3

ICS 13.060.01

Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Bestimmung, Anion, Ionenchromatographie

Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate (ISO 10304-3 : 1997); German version EN ISO 10304-3 : 1997

Qualité de l'eau — Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide — Partie 3: Dosage des ions chromate, iodure, sulfite, thiocyanate et thiosulfate

(ISO 10304-3 : 1997); Version allemande EN ISO 10304-3 : 1997

Die Europäische Norm EN ISO 10304-3 : 1997 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 von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie — Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat (D 22)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 10304-3, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 10304-3 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 von der VCH Verlagsgesellschaft publiziert. Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) relevanten

Fortsetzung Seite 2 und 3
 und 28 Seiten EN

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

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)

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, 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 DIN EN ISO 5667-3
ISO 10304-1	siehe DIN EN ISO 10304-1
ISO 10304-2	siehe DIN EN ISO 10304-2

Nationaler Anhang (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1

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

DIN EN ISO 5667-3

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (ISO 5667-3 : 1994); Deutsche Fassung EN ISO 5667-3 : 1995

DIN EN ISO 10304-1

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 10304-2

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie — Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (ISO 10304-2 : 1995); Deutsche Fassung EN ISO 10304-2 : 1996

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Wasser, Beschaffenheit, Wasserverunreinigung, Anionen, Lösungswasser, Wasseruntersuchungen, chemische Analyse, Inhaltsbestimmung, Chromate, Iodide, Sulfite, Thiocyanate, Thiosulfate, hochauflösende Flüssigkeitschromatographie

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie

Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat

(ISO 10304-3 : 1997)

Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate (ISO 10304-3 : 1997)

Qualité de l'eau — Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide — Partie 3: Dosage des ions chromate, iodure, sulfite, thiocyanate et thiosulfate (ISO 10304-3 : 1997)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1997-07-18 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, Tschechische Republik 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

Inhalt

	Seite
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Bestimmung von Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat	6
4.1 Reagenzien	6
4.2 Geräte	11
4.3 Störungen	13
4.4 Probenahme und Probenvorbehandlung	14
4.5 Durchführung	15
4.6 Berechnung	17
4.7 Angabe der Ergebnisse	17
4.8 Analysenbericht	17
5 Bestimmung von Sulfid	17
5.1 Reagenzien	17
5.2 Geräte	20
5.3 Störungen	20
5.4 Probenahme und Probenvorbehandlung	21
5.5 Durchführung	22
5.6 Berechnung	22
5.7 Angabe der Ergebnisse	22
5.8 Analysenbericht	22
6 Bestimmung von Chromat	22
6.1 Reagenzien	22
6.2 Geräte	24
6.3 Störungen	24
6.4 Probenahme und Probenvorbehandlung	24
6.5 Durchführung	24
6.6 Berechnung	24
6.7 Angabe der Ergebnisse	24
6.8 Analysenbericht	25
7 Präzision	25
Anhang A (informativ) Ringversuche	25
Anhang B (informativ) Literaturhinweise	27
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	28

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 10304-3 : 1997 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 "Water quality" in Zusammenarbeit mit CEN/TC 230 "Wasseranalytik" erarbeitet.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 1998, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 1998 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.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 10304-3 : 1997 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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

Einleitung

Die wesentlichen Mindestanforderungen an ein Ionenchromatographie-System, das im Rahmen dieses Teils der ISO 10304 eingesetzt werden darf, sind:

a) Trennleistung der Säule:

Auflösung R besser als 1,3 zwischen dem zu bestimmenden Anion und dem nächstgelegenen Peak (siehe 4.2.2, Bild 3);

b) Detektionsverfahren:

- 1) Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit bzw. ohne Suppression;
- 2) Photometrische Messung (UV/VIS), direkt oder indirekt;
- 3) Direkte amperometrische Messung.

c) Anwendungsbereich des Verfahrens:

Arbeitsbereiche nach Tabelle 1

d) Kalibrierung (siehe 4.5.1):

Kalibrierung und Ermittlung des linearen Arbeitsbereiches (siehe ISO 8466-1)

Sicherung der Analysenqualität:

Prüfen der Gültigkeit der Bezugsfunktion, gegebenenfalls Mehrfachbestimmungen.

Wegen der Vielfalt der in Betracht kommenden geeigneten Gerätekomponten und der davon abhängenden notwendigen Verfahrensschritte können diese nur in allgemeiner Form beschrieben werden.

Weitere Angaben zu dieser Analysetechnik siehe Verweisungen [1].

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 10304 legt Verfahren zur Bestimmung von gelösten Anionen in wäßriger Lösung fest, und zwar für:

- Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat (Abschnitt 4);
- Sulfit (Abschnitt 5);
- Chromat (Abschnitt 6).

Durch entsprechende Probenvorbehandlung (z. B. Verdünnung) sind bei Einsatz eines Leitfähigkeitsdetektors (Lf), UV/VIS-Detektors (UV) oder amperometrischen Detektors (AD) die Anwendungsbereiche nach Tabelle 1 zu erzielen.

Tabelle 1: Angewandte Arbeitsbereiche

Anion	Arbeitsbereich ¹⁾	Detektor
Chromat (CrO ₄) (Abschnitt 6)	0,05 mg/l bis 50 mg/l	UV (λ = 365 nm)
Iodid(I) ¹⁾ (Abschnitt 4)	0,1 mg/l bis 50 mg/l	Lf oder UV (λ = 205 nm bis 236 nm) AD (etwa 0,7 V bis 1,1 V)
Sulfit SO ₃ (Abschnitt 5)	0,1 mg/l bis 50 mg/l 0,5 mg/l bis 50 mg/l	UV (λ = 205 nm bis 220 nm)
Thiocyanat (SCN) (Abschnitt 4)	0,1 mg/l bis 50 mg/l	Lf oder UV (λ = 205 nm bis 220 nm) AD (etwa 0,7 V bis 1,1 V)
Thiosulfat (S ₂ O ₃) (Abschnitt 4)	0,1 mg/l bis 50 mg/l	Lf oder UV (λ = 205 nm bis 220 nm) AD (etwa 0,7 V bis 1,1 V)
¹⁾ Der Arbeitsbereich wird durch die Austauschkapazität der Säulen bestimmt. Die Probe muß gegebenenfalls bis zum Erreichen des Arbeitsbereiches verdünnt werden.		

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle normativen Dokumente unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils

neuesten Ausgaben der im folgenden genannten Normen angewendet werden können. Die Mitglieder von IEC und ISO führen 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 : 1992

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

ISO 10304-1 : 1992

Water quality — Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, ortho-phosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions — Part 1: Method for water with low contamination

ISO 10304-2 : 1995

Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, ortho-phosphate and sulfate in waste water

3 Grundlage des Verfahrens

3.1 Die Ionen werden flüssigchromatographisch mit einer Trennsäule getrennt. Als stationäre Phase dient ein Anionenaustauscher mit in der Regel niedriger Kapazität. Als mobile Phasen (Eluenten) kommen vorwiegend wäßrige Lösungen von Salzen schwacher ein- oder zweibasiger Säuren in Frage (Eluent, siehe 4.1.16, 5.1.4, 6.1.9).

3.2 Organische Zusätze wie z. B. 4-Hydroxybenzonitril (siehe 4.1.16.2.2, 4.3.4) oder organische Lösemittel können zur Beschleunigung der Elution oder zur Verringerung von Tailingeffekten insbesondere für die Analytik der stärker polarisierbaren Ionen Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat in Betracht gezogen werden.

3.3 Die Detektion erfolgt mittels Leitfähigkeit (Lf), UV und amperometrischen Detektoren (AD).

3.3.1 Bei Einsatz der Lf-Detektion müssen die Eluenten eine ausreichend geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Teilweise werden die Lf-Detektoren deshalb auch mit Suppressoren (Kationenaustauschern) kombiniert, welche die Leitfähigkeit des Eluenten erniedrigen und die zu bestimmenden Anionen in ihre korrespondierenden Säuren umwandeln.

3.3.2 Die UV-Detektion erfolgt entweder durch direkte Messung der Absorption (siehe Tabelle 1) oder bei im UV-Bereich transparenten Anionen durch Messung der Abnahme der von einem UV-absorbierenden Eluenten erzeugten Grundabsorption (indirekte Messung). Bei Einsatz der indirekten UV-Detektion ist die Meßwellenlänge abhängig von der Zusammensetzung des Eluenten.

3.3.3 Bei der amperometrischen Detektion wird der Strom gemessen, der durch die Oxidation von elektrochemisch aktiven Anionen hervorgerufen wird. Die Polarisierungsspannung für das zu oxidierende Anion hängt vom pH-Wert ab.

3.4 Die einzelnen Anionenkonzentrationen werden nach der Kalibrierung des Gesamtverfahrens ermittelt. In besonderen Fällen wird mit dem Standardadditionsverfahren kalibriert.

4 Bestimmung von Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat

Die Anweisungen nach Abschnitt 4 befolgen, um den Arbeitsbereich nach Tabelle 1 zu erreichen.

4.1 Reagenzien

Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, mindestens solche des Reinheitsgrades "zur Analyse" verwendet. Beim Wägen muß eine Genauigkeit von 1 % der nominalen Massen erreicht werden. Das Wasser darf nur eine elektrische Leitfähigkeit von $< 0,01 \text{ mS/m}$ aufweisen und darf keine Partikel $> 0,45 \mu\text{m}$ enthalten. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid stört die Bestimmung nicht.

4.1.1 Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3

4.1.2 Natriumcarbonat, Na_2CO_3

4.1.3 Phthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$

4.1.4 di-Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

4.1.5 Gluconsäure Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$

4.1.6 Methanol, CH_3OH

4.1.7 Borsäure, H_3BO_3

4.1.8 Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

4.1.9 Acetonitril, CH_3CN

4.1.10 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.1.11 4-Hydroxybenzonitril, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$

4.1.12 Tris(hydroxymethyl)aminomethan, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$

4.1.13 Natriumthiosulfat Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$