

Wasserbeschaffenheit

Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion
(ISO 13395 : 1996) Deutsche Fassung EN ISO 13395 : 1996

DIN
EN ISO 13395

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Bestimmung, Nitritstickstoff, Nitratstickstoff

Water quality — Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 13395 : 1996); German version EN ISO 13395 : 1996

Qualité de l'eau — Détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique (ISO 13395 : 1996); Version allemande EN ISO 13395 : 1996

Die Europäische Norm EN ISO 13395 : 1996 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 Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion (D 28)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 13395, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde von CEN aufgrund der Ergebnisse der auf Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 13395 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 Weinheim publiziert. Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG)

Fortsetzung Seite 2 und 3
und 25 Seiten EN

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

relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften und dem WHG 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 Stoffkenngößen (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 Internationaler und Europäischer Normen als DIN ISO, DIN EN- und DIN EN 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

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

ICS 13.060.01

Deskriptoren: Wasser, Beschaffenheit, Wasserverunreinigung, Wasseruntersuchung, chemische Analyse, Gehaltsbestimmung, Stickstoff, Nitrat, Nitrit

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von
beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer
Detektion**

(ISO 13395 : 1996)

Water quality — Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 13395 : 1996)

Qualité de l'eau — Détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique (ISO 13395 : 1996)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1996-06-09 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

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 13395 : 1996 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 "Water quality" in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 "Wasseranalytik" erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm enthält 4 informative Anhänge und einen normativen Anhang ZA.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten; entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 1997, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 1997 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 und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 13395 : 1996 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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

Allgemeine Angaben

Fließanalysenverfahren automatisieren naßchemische Analysenverfahren und sind somit zur Bestimmung zahlreicher Wasserinhaltsstoffe in großen Probenserien mit hoher Analysenfrequenz (bis 100 Proben je h) besonders geeignet.

Es wird unterschieden zwischen der Fließinjektionsanalyse (FIA) [1], [2] und der kontinuierlichen Durchflußanalyse (CFA) [3]. Beiden Verfahren gemeinsam ist die automatische Dosierung der Probe in ein Fließsystem (Manifold), in dem die Probeninhaltsstoffe mit den Reagenzlösungen während des Durchfließens reagieren. Die Probenaufbereitung kann in das Manifold integriert werden. Das Reaktionsprodukt wird in einem Durchflußdetektor (z. B. Durchflußphotometer) gemessen.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm spezifiziert ein Verfahren zur Bestimmung von Nitrit(N) (siehe Anmerkung 2), Nitrat(N) bzw. deren Summe (Nitrit/Nitrat(N)) in unterschiedlichen Wässern (wie z. B. Grund-, Trink-, Oberflächen- und Abwasser) in Massenkonzentrationen von 0,01 mg/l bis 1,0 mg/l für Nitrit(N) bzw. von 0,2 mg/l bis 20 mg/l für Nitrit/Nitrat(N), jeweils in der unverdünnten Wasserprobe. Durch Variation der Arbeitsbedingungen kann der Anwendungsbereich verändert werden.

ANMERKUNG 1: Meerwasser kann mit Änderungen in der Empfindlichkeit und nach Anpassung der Träger- und Bezugslösungen an den Salzgehalt der Proben analysiert werden.

ANMERKUNG 2: Die folgenden Spezifizierungen werden in dieser Internationalen Norm verwendet:

Nitrit(N): (Massenkonzentration an) Nitrit(N), angegeben als Stickstoff

Nitrat(N): (Massenkonzentration an) Nitrat(N), angegeben als Stickstoff

Nitrit/Nitrat(N): (Massenkonzentration) der Summe von Nitrit(N) und Nitrat(N).

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 3696 : 1987

Water for analytical and laboratory use — Specification and test methods

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 6777 : 1984

Water quality — Determination of nitrite — Molecular absorption spectrometric method

3 Grundlagen des Verfahrens

3.1 Summe aus Nitrit(N) und Nitrat(N), Nitrit/Nitrat(N)

Bei der Fließinjektionsanalyse (FIA) wird die Probe mit einem Injektionsventil in eine kontinuierlich fließende Pufferlösung (Trägerstrom) eingespeist bzw. bei der kontinuierlichen Fließanalyse (CFA) mit dieser Pufferlösung kontinuierlich vermischt. Nitrat in der Probe wird mit metallischem Cadmium zu Nitrit reduziert [4]. Anschließend wird ein ebenfalls kontinuierlich fließender Strom einer phosphorsäuren Reagenzlösung zugemischt. Originäres und durch die Nitratreduktion

entstandenes Nitrit diazotiert in saurer Lösung Sulfanilamid zum Diazoniumsalz, welches anschließend durch Kupplung mit N-(1-naphthyl)ethylendiamin zu einem roten Farbstoff umgesetzt wird [5] [6] [7].

Cadmiumhaltige flüssige und feste Abfälle sind in geeigneter Weise zu entsorgen.

3.2 Nitrit(N)

Nitrit(N) wird unter Weglassen der Cadmiumreduktion unmittelbar durch die oben genannte Diazotierungs- und Kupplungsreaktion bestimmt [8]. Die chemischen Umsetzungen des Nitrits entsprechen dem manuellen Verfahren (siehe ISO 6777).

3.3 Nitrat(N)

Aus der Differenz Nitrit/Nitrat(N) – Nitrit(N) wird die Massenkonzentration an Nitrat(N) berechnet.

4 Reagenzien

Als Reagenzien werden, wenn nicht anders angegeben, nur solche des Reinheitsgrades "zur Analyse" verwendet. Das verwendete Wasser muß dem Reinheitsgrad 1 der ISO 3696 entsprechen. Der Blindwert der Reagenzien muß regelmäßig kontrolliert werden (siehe 9.3).

4.1 Orthophosphorsäure, H_3PO_4 , $\rho = 1,71 \text{ g/ml}$.

4.2 Sulfanilamid, (4-Aminobenzol-sulfonamid), $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$.

4.3 N-(1-Naphthyl)ethylendiamin-dihydrochlorid, NED, [N-(1-naphthyl)-1,2-diaminoethandihydrochlorid], $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$.

4.4 Natriumnitrit, NaNO_2 , bei z. B. 150°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.5 Kaliumnitrat, KNO_3 , bei z. B. 150°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.6 Imidazol, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, zur Synthese, oder alternativ Ammoniumchlorid, NH_4Cl , bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (siehe Anmerkung 3).

4.7 Salzsäure I, HCl , konzentriert, $w = 37\%$.

4.8 Salzsäure II, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.

4.9 Kupfersulfat-Lösung I, $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2,5 \text{ g/l}$
Die Lösung ist unbegrenzt haltbar.

4.10 Kupfersulfat-Lösung II, $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/l}$

Die Lösung ist unbegrenzt haltbar.

4.11 Polyethylenglycoldodecylether, $[\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{21}]$, Tensid,
 $\theta = 33 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $41 \text{ }^\circ\text{C}$, Lösung, $w = 30 \%$

Die Lösung ist etwa 4 Wochen haltbar.

4.12 Cadmium-Granulat (Cd), Korngröße z. B. 0,3 mm bis 0,8 mm (eine Mindest-Reduktionskapazität von 90 % muß erreicht werden, siehe 5.1 und 5.2).

4.13 Imidazol-Stammlösung, $c = 0,25 \text{ mol/l}$

In einem 1-l-Becherglas 17,0 g Imidazol (4.6) in etwa 900 ml Wasser lösen.

Unter Rühren mit dem Magnetrührer durch Zugabe von Salzsäure I (4.7) den pH-Wert mit Hilfe einer pH-Elektrode auf 7,5 einstellen.

In einen 1 000-ml-Meßkolben umfüllen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, in einer Braunglasflasche bei Raumtemperatur aufbewahrt, 4 Wochen haltbar.

4.14 Pufferlösung

100 ml der Imidazol-Stammlösung (4.13) mit 100 μl Kupfersulfat-Lösung I (4.9) mischen.

Die Lösung vor Gebrauch frisch ansetzen.

ANMERKUNG 3: Alternativ kann eine Ammoniumchlorid-Lösung verwendet werden, z. B. sollten dann 85 g NH_4Cl in Wasser gelöst und die Lösung mit Wasser auf 1 000 ml aufgefüllt werden; der pH-Wert sollte auf 7,5 eingestellt werden.

4.15 Träger- bzw. Verdünnungslösungen, C und B in den Bildern A.1, B.1 und C.1

Tabelle 1 zeigt bekannte Beispiele für die Herstellung dieser Lösungen.

Alle Lösungen, die das Tensid (4.11) enthalten, müssen vor dem Gebrauch frisch angesetzt werden. Vor der Verwendung müssen die Lösungen C und B für die Fließinjektionsanalyse entgast werden, z. B. durch Membranfiltration (unter vermindertem Druck).

4.16 Gepufferte Kupfersulfat-Lösung

In einem 50-ml-Becherglas 20 ml Kupfersulfat-Lösung II (4.10) und 20 ml Imidazol-Stammlösung (4.13) mischen.

Die Lösung vor dem Gebrauch frisch ansetzen.