

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung des Phenolindex mit der Fließanalytik (FIA und CFA) (ISO 14402 : 1999) Deutsche Fassung EN ISO 14402 : 1999	DIN EN ISO 14402
--	---	--

ICS 13.060.50

Water quality — Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)
(ISO 14402 : 1999); German version EN ISO 14402 : 1999

Qualité de l'eau — Détermination de l'indice de phénol par analyse en flux (FIA
et CFA) (ISO 14402 : 1999); Version allemande EN ISO 14402 : 1999

Die Europäische Norm EN ISO 14402 : 1999 hat den Status einer Deutschen Norm.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-
und Schlammuntersuchung

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

und beschreibt das Verfahren

Bestimmung des Phenolindex mit der Fließanalytik (FIA und CFA) (H 37)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 14402, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN) erarbeitet wurde, wurde von CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 14402 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 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 25 Seiten EN

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) 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 — 25 49, oder der Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin), Auskunft.

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

ISO 3696 siehe DIN ISO 3696
ISO 5667-3 siehe DIN EN ISO 5667-3

Nationaler Anhang (informativ)

Literaturhinweise

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 ISO 3696

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

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung des Phenolindex mit der Fließanalytik
(FIA und CFA)
(ISO 14402 : 1999)**

Water quality — Determination of phenol index by flow
analysis (FIA and CFA) (ISO 14402 : 1999)

Qualité de l'eau — Détermination de l'indice de phénol
par analyse en flux (FIA et CFA) (ISO 14402 : 1999)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 23. Juli 1999 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.

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 14402 : 1999 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee 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 März 2000, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2000 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 14402 : 1999 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG : Die normativen Verweisungen auf Internationale Normen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

Einleitung

Fließanalysenverfahren automatisieren naßchemische Bestimmungsverfahren und sind somit zur Bearbeitung großer Probenserien mit hoher Analysenfrequenz 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 gemessen.

Der Phenolindex ist ein analytischer Konventionsparameter. Er repräsentiert eine Gruppe aromatischer Verbindungen, welche unter den spezifischen Reaktionsbedingungen gefärbte Kondensationsprodukte bilden. Das Analyseergebnis wird als Massenkonzentration an Phenol angegeben.

Diese Internationale Norm beschreibt zwei Verfahren: die Bestimmung des Phenolindex (ohne Destillation) nach Extraktion und die Bestimmung des Phenolindex (ohne Extraktion) nach Destillation.

Bei Anwendung der Norm sollte im Einzelfall untersucht werden, ob und in welchem Umfang bestimmte Fragestellungen die Festlegung weiterer Randbedingungen notwendig machen.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung des Phenolindex in Wasser verschiedener Herkunft (wie Grundwasser, Oberflächenwasser, Sickerwasser und Abwasser) in Massenkonzentrationen zwischen 0,01 mg/l bis 1 mg/l (in der unverdünnten Probe) fest. In bestimmten Fällen darf der Anwendungsbereich verändert werden, indem die Arbeitsbedingungen angepaßt werden. Abschnitt 3 beschreibt die Bestimmung des Phenolindex (ohne Destillation) nach Extraktion, und in Abschnitt 4 wird die Bestimmung des Phenolindex (ohne Extraktion) nach Destillation angegeben.

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 laboratory use — Specification and test methods

ISO 5667-3 : 1994

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

ISO 6439 : 1990

Water quality — Determination of phenol index — 4-Aminoantipyrine spectrometric method after distillation

3 Bestimmung des Phenolindex (ohne Destillation) nach Extraktion

3.1 Grundlagen des Verfahrens

Die Probe wird in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom eingespeist und mit ebenfalls kontinuierlich fließenden Lösungen von 4-Aminoantipyrin sowie Kaliumperoxodisulfat gemischt. Phenolverbindungen in der Probe werden durch Kaliumperoxodisulfat oxidiert, und die entstehenden Chinone reagieren mit 4-Aminoantipyrin zu gefärbten Kondensationsprodukten. Diese werden in einer Durchflußextraktionseinheit mit Chloroform aus der wäßrigen Phase in die organische Phase extrahiert. Die Chloroformphase wird über einen geeigneten Phasenseparator (z. B. hydrophobe semipermeable Membran) abgetrennt, und die Extinktion der organischen Phase wird photometrisch in einem Durchflußphotometer bei 470 nm bis 475 nm gemessen. Weitere Angaben zu dieser Analysetechnik siehe [6] bis [9].

Es ist absolut notwendig, daß das hier beschriebene Verfahren von angemessen qualifiziertem Personal durchgeführt wird.

3.2 Störungen

3.2.1 Chemische Störungen

Aromatische Amine bilden unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls Kondensationsprodukte mit 4-Aminoantipyrin und führen zu Überbefunden.

Störungen können auftreten, wenn die Probe nach Zumischung der Reagenzlösungen nicht einen pH-Wert von 10,0 bis 10,5 erreicht. Dies kann insbesondere bei stark sauren, stark alkalischen und gepufferten Proben auftreten. In diesen Fällen muß die Probe vor der Messung auf einen pH-Wert zwischen 5 und 7 eingestellt werden.

Weitere Angaben zu Störungen siehe [5].

3.2.2 Physikalische, durch CFA und FIA verursachte Störungen

Im Falle partikelhaltiger Proben siehe 1.6 (letzter Absatz). Trübe Proben stören den Nachweis nicht. Bei gefärbten Proben sollte geprüft werden, ob die Färbung mit Chloroform extrahiert werden kann. Gegebenenfalls sollte der Probenblindwert ohne Zumischung der Reagenzlösungen R1 und R2 ermittelt werden. Die Signaldifferenz zwischen den beiden Messungen muß bei der Auswertung (siehe 3.7) berücksichtigt werden.

Der Ringversuch (siehe Abschnitt 6 und Anhang A) hat gezeigt, daß Detergentien in Abwasser die Bestimmung erheblich stören können, weil der im Fließsystem entstehende Schaum sowohl die Wasserdampfdestillation der flüchtigen Phenole (Phenolindex nach Destillation, siehe Abschnitt 4) als auch die Phasensegmentierung und -trennung (Phenolindex nach Extraktion, siehe Abschnitt 3) stören kann. Im allgemeinen können derartige Störungen leicht entdeckt werden. Im Falle signifikanter Detergentiengehalte ist diese Norm erst ab Konzentrationen oberhalb 0,1 mg/l anwendbar.

3.3 Reagenzien

Nur Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ verwenden.

Der Phenolblindwert muß regelmäßig kontrolliert werden (siehe 3.6.3). Die für das Durchflußsystem verwendeten Lösungen müssen entgast werden. Falls nicht anders festgelegt, sollten die Lösungen mit Unterdruck entgast werden, weil bei dieser Vorgehensweise die Lösungen gleichzeitig gereinigt werden.

WARNHINWEIS: Phenol ist toxisch und wird leicht durch die Haut aufgenommen. Chloroform ist toxisch und kanzerogen. Abfälle dieser Stoffe müssen angemessen entsorgt werden.

3.3.1 Wasser, Qualität 1 entsprechend ISO 3696

3.3.2 Kaliumhydroxid, KOH

3.3.3 Natriumhydrogencarbonat, NaHCO₃

3.3.4 4-Aminoantipyrin (4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on), C₁₁H₁₃N₃O

3.3.5 Kaliumperoxodisulfat, $K_2S_2O_8$

3.3.6 Phenol, C_6H_5OH

3.3.7 Borsäure, H_3BO_3

3.3.8 Ethanol, C_2H_5OH , Volumenanteil 96 %

3.3.9 2-Propanol, C_3H_7OH , Volumenanteil 100 %

3.3.10 Schwefelsäure, H_2SO_4 , $\rho(H_2SO_4) = 1,84 \text{ g/l}$

3.3.11 Salzsäure, HCl , 50 %ige Lösung

3.3.12 Kaliumhydroxid-Lösung, KOH , $c(KOH) = 1,0 \text{ mol/l}$

3.3.13 Pufferlösung

In einem 1 000-ml-Meßkolben 23 g Natriumhydrogencarbonat (siehe 3.3.3), 27 g Borsäure (siehe 3.3.7) und 35 g Kaliumhydroxid (siehe 3.3.2) in etwa 500 ml Wasser (siehe 3.3.1) lösen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Der pH-Wert dieser Pufferlösung beträgt etwa 10,3. Die Lösung ist etwa 1 Monat haltbar.

3.3.14 Trägerlösung (C in Bild 1)

Unter reduziertem Druck entgastes Wasser (siehe 3.3.1) verwenden.

3.3.15 4-Aminoantipyrin-Lösung I (R1 in Bildern 1 und 2)

In einem 100-ml-Meßkolben 0,5 g 4-Aminoantipyrin (siehe 3.3.4) in etwa 50 ml Pufferlösung (siehe 3.3.13) lösen und mit Pufferlösung bis zur Marke auffüllen.

Lösung entgasen, z. B. durch Membranfiltration.

Die Lösung täglich frisch ansetzen.

3.3.16 Kaliumperoxodisulfat-Lösung (R2 in Bildern 1 und 2)

In einem 100-ml-Meßkolben 5 g Kaliumperoxodisulfat (siehe 3.3.5) in etwa 90 ml Wasser lösen, mit Kaliumhydroxid-Lösung (siehe 3.3.12) auf $pH = 11$ einstellen und mit Wasser (siehe 3.3.1) bis zur Marke auffüllen.

Lösung entgasen, z. B. durch Membranfiltration.

Die Lösung täglich frisch ansetzen.

3.3.17 Chloroform, $CHCl_3$ (Org in Bildern 1 und 2)

Das Reagenz zur Entgasung membranfiltrieren oder 3 min im Ultraschallbad entgasen.

3.3.18 Phenol-Stammlösung, $\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$

In einem 1 000-ml-Meßkolben 1 g Phenol (siehe 3.3.6) in Wasser (siehe 3.3.1) lösen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Nur farblose Phenolkristalle verwenden.

Diese Lösung ist gekühlt ($2\text{ }^{\circ}C$ bis $5\text{ }^{\circ}C$) 1 Monat haltbar.

3.3.19 Phenol-Standardlösung I, $\rho = 10 \text{ mg/l}$

In einen 100-ml-Meßkolben 1 ml der Stammlösung (3.3.17) pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Diese Lösung ist gekühlt (2 °C bis 5 °C) 1 Woche haltbar.

3.3.20 Phenol-Standardlösung II, $\rho = 1 \text{ mg/l}$

In einen 100-ml-Meßkolben 10 ml der Standardlösung I (3.3.19) pipettieren und mit Wasser (3.3.1) bis zur Marke auffüllen.

Diese Lösung ist gekühlt (2 °C bis 5 °C) 1 Woche haltbar.

3.3.21 Bezugslösungen

Die Bezugslösungen in Abstimmung mit der Herkunft der Probe und den erwarteten Konzentrationen durch Verdünnen der Phenol-Standardlösungen I bzw. II (3.3.19 bzw. 3.3.20) herstellen.

Es werden mindestens fünf Bezugslösungen je Arbeitsbereich vorgeschlagen. Für die Arbeitsbereiche I bzw. II wird beim Einsatz von sechs Bezugslösungen folgendermaßen vorgegangen:

a) Arbeitsbereich I (0,1 mg/l bis 1 mg/l):

In jeweils einen 100-ml-Meßkolben 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml bzw. 10 ml der Standardlösung I (3.3.19) pipettieren und mit Wasser (3.3.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Konzentration dieser Bezugslösungen beträgt 0,1 mg/l, 0,3 mg/l, 0,5 mg/l, 0,6 mg/l, 0,8 mg/l bzw. 1,0 mg/l (Phenol).

b) Arbeitsbereich II (0,01 mg/l bis 0,1 mg/l):

In jeweils einen 100-ml-Meßkolben 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml bzw. 10 ml der Standardlösung II (3.3.19) pipettieren und mit Wasser (3.3.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Konzentration dieser Bezugslösungen beträgt 0,01 mg/l, 0,03 mg/l, 0,05 mg/l, 0,06 mg/l, 0,08 mg/l bzw. 0,10 mg/l (Phenol).

Alle Bezugslösungen müssen täglich frisch angesetzt werden.

3.4 Geräte

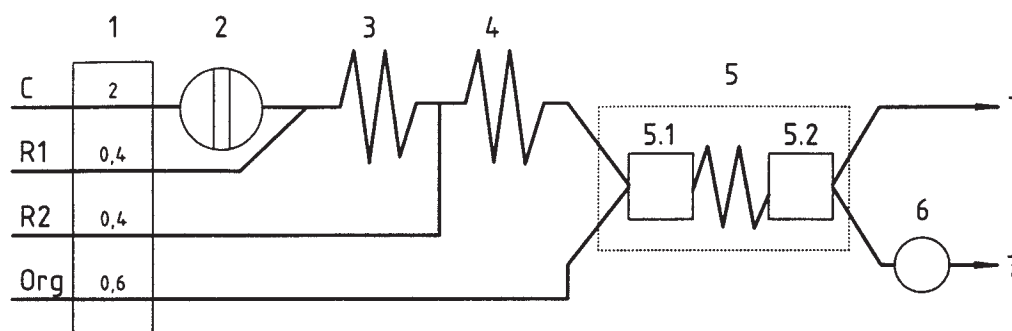
3.4.1 Fließinjektionsanalysensystem (FIA)

Das Fließinjektionsanalysensystem (FIA) muß aus folgenden Komponenten bestehen (siehe Bild 1):

- a) Reagenzienreservoirs;
- b) pulsationsarme Pumpe mit speziellen Pumpenschläuchen für Fließgeschwindigkeiten, wie sie in Bild 1 beispielhaft gezeigt werden;
- c) Verdrängungsflasche zur Förderung des Chloroforms;
- d) Probenaufgabesystem mit geeignetem Injektionsvolumen;
- e) Extraktionszelle mit Phasensegmentor und Phasenabscheider (z. B. hydrophobe semipermeable Membran aus Polytetrafluorethen (PTFE);

BEISPIELE: Membrandicke: 150 µm bis 200 µm, Porengröße: 0,5 µm bis 2,0 µm, Porösität: 75 %;

- f) Transportschläuche und Reaktionsstrecken, Innendurchmesser: 0,5 mm bis 0,8 mm, Schlauchverbindungen und T-Stücke aus chemisch inertem Kunststoff und mit minimalem Totvolumen;
- g) photometrischer Detektor mit Durchflußküvette, optische Weglänge: 10 mm, Wellenlänge: 470 nm bis 475 nm;
- h) Registriereinheit (z. B. Schreiber, Integrator oder Drucker/Plotter);
ANMERKUNG: Im allgemeinen werden Peakhöhen ausgewertet.
- i) Probenwechsler, falls erforderlich.



Legende

- C Trägerlösung (3.3.14)
- R1 4-Aminoantipyrin-Lösung I (3.3.15)
- R2 Kaliumperoxodisulfat-Lösung (3.3.16)
- Org Chloroform (3.3.17)
- 1 Pumpe (Fließgeschwindigkeiten in ml/min)
- 2 Injektor
600 µl [Arbeitsbereich 0,01 mg/l bis 0,1 mg/l Phenol]
100 µl [Arbeitsbereich 0,1 mg/l bis 1,0 mg/l Phenol]
- 3 Reaktionsstrecke, Länge: 60 cm, Innendurchmesser: 0,5 mm
- 4 Reaktionsstrecke, Länge: 80 cm, Innendurchmesser: 0,5 mm
- 5 Extraktionseinheit, Länge: 160 cm, Innendurchmesser: 0,7 mm
- 5.1 Phasensegmentor
- 5.2 Phasenabscheider
- 6 Detektor, optische Weglänge: 1 cm, Wellenlänge: 470 nm bis 475 nm
- 7 Abfall

Bild 1: Beispiel eines Fließinjektionssystems (FIA) für die Bestimmung des Phenolindex ohne Destillation mit flüssig/flüssig-Extraktion im Meßbereich 0,01 mg/l bis 1,0 mg/l (nach 3.4.1)