

Wasserbeschaffenheit
Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie
 Verfahren für Wasser und Abwasser
 (ISO 14911 : 1998) Deutsche Fassung EN ISO 14911 : 1999

DIN
EN ISO 14911

ICS 13.060.50

Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography — Method for water and waste water (ISO 14911 : 1998); German version EN ISO 14911 : 1999

Qualité de l'eau — Dosage, par chromatographie ionique, des ions Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} dissous — Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires (ISO 14911 : 1998); Version allemande EN ISO 14911 : 1999

Die Europäische Norm EN ISO 14911 : 1999 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 der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie — Verfahren für Wasser und Abwasser (E ..)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 14911, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN) erarbeitet wurde, wurde von CEN aufgrund der Ergebnisse des Einstufigen Annahmeverfahrens (UAP) ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 14911 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

Fortsetzung Seite 2 und 3
 und 27 Seiten EN

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

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)
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 Deutsche Normen hingewiesen:

ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 6058	siehe DIN 38406-3
ISO 6059	siehe DIN 38406-3
ISO 7980	siehe DIN 38406-3
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51.

Nationaler Anhang (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38406-3

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Kationen (Gruppe E) — Bestimmung von Calcium und Magnesium (E 3)

DIN 38402-51

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)

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

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} ,
 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie
Verfahren für Wasser und Abwasser
(ISO 14911 : 1998)

Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography — Method for water and waste water (ISO 14911 : 1998)

Qualité de l'eau — Dosage, par chromatographie ionique, des ions Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} dissous — Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires (ISO 14911 : 1998)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 7. 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 vom ISO/TC 147 „Water quality“ der „International Organization for Standardization“ (ISO) wurde als Europäische Norm durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2000, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 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 14911 : 1998 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 ionenchromatographisches System, welches innerhalb des Anwendungsbereichs dieser Internationalen Norm verwendet wird, sind in Abschnitt 5 genannt.

Die Vielfalt der in Betracht kommenden und geeigneten Gerätekomponten und der davon abhängigen Verfahrensschritte erlaubt nur eine allgemeine Beschreibung.

Weitere Informationen zur Analysentechnik sind in den normativen Verweisungen (siehe Abschnitt 2) und in den Literaturhinweisen gegeben.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} in Wasser (z. B. Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser) fest.

Eine geeignete Vorbehandlung der Probe (z. B. Verdünnung) und die Anwendung eines Leitfähigkeitsdetektors (LD) machen die in Tabelle 1 angegebenen Arbeitsbereiche möglich.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens für Abwasserproben sollte in jedem Fall geprüft werden.

Tabelle 1: Arbeitsbereiche des Analysenverfahrens

Kation	Typischer Arbeitsbereich bei Einsatz einer 10-µl-Schleife mg/l ¹⁾
Lithium	0,01 bis 1
Natrium	0,1 bis 10
Ammonium	0,1 bis 10
Kalium	0,1 bis 10
Mangan	0,5 bis 50
Calcium	0,5 bis 50
Magnesium	0,5 bis 50
Strontium	0,5 bis 50
Barium	1 bis 100
¹⁾ Der Arbeitsbereich ist durch die Ionenaustauschkapazität der Trennsäule begrenzt. Die Probe muß gegebenenfalls zum Erreichen des Arbeitsbereichs verdünnt, oder es muß eine 100-µl-Schleife für niedrigere Arbeitsbereiche verwendet werden.	

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung 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 nachfolgend 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 : 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 6058 : 1984

Water quality — Determination of calcium content — EDTA titrimetric method

ISO 6059 : 1984

Water quality — Determination of the sum of calcium and magnesium — EDTA titrimetric method

ISO 6333 : 1986

Water quality — Determination of manganese — Formaldoxime spectrometric method

ISO 7980 : 1986

Water quality — Determination of calcium and magnesium — Atomic absorption spectrometric method

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 8466-2 : 1993

Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions

3 Störungen

3.1 Organische Verbindungen wie Aminosäuren und aliphatische Amine können die Bestimmung von anorganischen Kationen stören.

3.2 Wenn ein starker Komplexbildner wie Pyridin-2,6-dicarbonsäure (PDA) in der mobilen Phase nicht vorhanden ist und die Suppressor-Technik nicht angewendet wird, können Querempfindlichkeiten durch andere Kationen wie Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} usw. auftreten.

3.3 Querempfindlichkeiten mit anderen Kationen, z. B. Mangan, hängen von der Selektivität der eingesetzten Trennsäule ab. Wenn die Qualitätsanforderungen aus Abschnitt 8 nicht erfüllt werden, muß die Probe verdünnt werden.

3.4 Bei der Bestimmung von NH_4^+ und Na^+ können im Fall hoher Konzentrationsunterschiede Querempfindlichkeiten auftreten.

3.5 Feststoffe und organische Verbindungen (wie z. B. Mineralöle, Detergentien und Huminsäuren) verkürzen die Lebensdauer der Trennsäule. Sie werden deshalb von der Probe abgetrennt (siehe 9.3).

4 Grundlage des Verfahrens

Flüssigkeitschromatographische Trennung der Li^+ -, Na^+ -, NH_4^+ -, K^+ -, Mn^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Kationen mittels einer Trennsäule. Als stationäre Phase wird ein Kationenaustauscher mit niedriger Kapazität verwendet. Als mobile Phase werden üblicherweise wäßrige Lösungen von ein- und zweibasischen Säuren eingesetzt (Eluent, siehe 6.16).

Diese Kationen werden mit Hilfe der Leitfähigkeit detektiert. Es ist notwendig, daß die Eluenten eine ausreichend geringe Leitfähigkeit besitzen. Deshalb wird ein Leitfähigkeitsdetektor (LD) oftmals mit einer Suppressionseinrichtung (z. B. einem Anionenaustauscher) kombiniert, welche die Leitfähigkeit des Eluenten reduziert und die abgetrennten Kationen in ihre korrespondierenden Basen umwandelt.

Bei der Leitfähigkeitsmessung ohne chemische Suppression werden die Unterschiede zwischen den ionenäquivalenten Leitfähigkeiten direkt hinter der Säule gemessen. Diese Differenz sollte so groß wie möglich sein, und die Detektorzelltemperatur sollte im Bereich von $\pm 0,1$ °C konstant sein.

Die Konzentration des jeweiligen Kations wird durch Kalibrierung über das Gesamtverfahren ermittelt. In einzelnen Fällen kann eine Kalibrierung mit Hilfe der Standardaddition (Dotierung) erforderlich sein.

5 Wesentliche Mindestanforderungen

Die wesentlichen Mindestanforderungen an ein ionenchromatographisches System, welches innerhalb des Anwendungsbereichs dieser Internationalen Norm verwendet wird, sind die folgenden:

- | | |
|---|---|
| a) Auflösungsvermögen (R) der Säule: | Die Peakauflösung darf für das zu bestimmende Kation nicht weniger als $R = 1,3$ betragen (siehe Abschnitt 8, Bild 3). |
| b) Detektionsverfahren: | Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit oder ohne Suppressoreinrichtung. |
| c) Anwendbarkeit des Verfahrens: | Arbeitsbereiche entsprechend Tabelle 1. |
| d) Kalibrierung (siehe 10.2): | Kalibrierung und Ermittlung des linearen (siehe ISO 8466-1) oder quadratischen (siehe ISO 8466-2) Arbeitsbereichs. In speziellen Fällen Anwendung des Verfahrens der Standardaddition (siehe 10.3). |
| e) Sicherung der Analysenqualität (siehe 10.3.2): | Prüfung der Gültigkeit der Bezugsfunktion. Nötigenfalls Mehrfachbestimmungen. |

6 Reagenzien

Nur Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ verwenden. Die Wägung auf ± 1 % der Nennmasse durchführen. Das Wasser muß eine elektrische Leitfähigkeit von $< 0,01$ mS/m haben und darf keine Partikel mit einer Partikelgröße von $> 0,45$ μm enthalten.

6.1 DL-2,3-Diaminopropionsäure-monohydrochlorid (DAP), $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$

6.2 Salzsäure-Lösung, $c(\text{HCl}) = 7,7$ mol/l

- 6.3 Methansulfonsäure**, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($\geq 99\%$)
- 6.4 Pyridin-2,6-dicarbonsäure (PDA)**, $\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}_4$
- 6.5 Weinsäure**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
- 6.6 Salpetersäure**, $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$
- 6.7 Lithiumnitrat**, LiNO_3
- 6.8 Natriumnitrat**, NaNO_3
- 6.9 Ammoniumchlorid**, NH_4Cl
- 6.10 Kaliumnitrat**, KNO_3
- 6.11 Mangannitrat-Tetrahydrat**, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 6.12 Calciumnitrat-Tetrahydrat**, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 6.13 Magnesiumnitrat-Hexahydrat**, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 6.14 Strontiumnitrat**, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- 6.15 Bariumnitrat**, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

6.16 Eluenten, in Abhängigkeit vom Trennsäulen- und Detektortyp.

Den Angaben des Säulenherstellers bezüglich der exakten Zusammensetzung des Eluenten folgen. Die in 6.16.1.1, 6.16.1.2, 6.16.2.1.1 und 6.16.2.2 beschriebenen Eluentenzusammensetzungen sind nur Beispiele.

Eine Auswahl von Reagenzien zur Herstellung gebräuchlicher Eluenten ist in 6.1 bis 6.6 wiedergegeben.

Alle Eluenten entgasen oder Eluenten mit entgastem Wasser ansetzen. Während des Betriebs eine erneute Gasaufnahme vermeiden (z. B. durch Begasung mit Helium). Die Eluenten im Dunkeln aufbewahren und bei Bedarf erneuern.

6.16.1 Beispiele von Eluenten für Ionenchromatographie mit Anwendung der Suppressortechnik

Für die Anwendung der Suppressortechnik können Lösungen, die starke Säuren wie Salzsäure oder Methansulfonsäure sowie Mischungen dieser Säuren mit DAP (6.1) enthalten, eingesetzt werden. Eluentenkonzentrate sind nicht zu empfehlen, können aber verwendet werden.

6.16.1.1 Salzsäure/DAP-Eluent

Der folgende Eluent kann für die Bestimmung von Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} angewendet werden:

5,2 ml Salzsäure-Lösung (siehe 6.2) und $(0,562 \pm 0,006) \text{ g}$ DAP (siehe 6.1) in einen 1 000-ml-Meßkolben geben und mit entgastem Wasser bis zur Marke auffüllen.