

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung von gelöstem Bromat Verfahren mittels Ionenchromatographie (ISO 15061:2001) Deutsche Fassung EN ISO 15061:2001	DIN EN ISO 15061
ICS 13.060.50 Water quality – Determination of dissolved bromate – Method by liquid chromatography of ions (ISO 15061:2001); German version EN ISO 15061:2001 Qualité de l'eau – Dosage du bromate dissous – Méthode par chromatographie des ions en phase liquide (ISO 15061:2001); Version allemande EN ISO 15061:2001 Die Europäische Norm EN ISO 15061:2001 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 gelöstem Bromat – Verfahren mittels Ionenchromatographie (D 34). Nationales Vorwort Die Internationale Norm ISO 15061, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN) 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 15061 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. Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) – enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ – relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblatt-Sammlung „Analyseverfahren in der Abwasserverordnung – Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen) und dem Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) herausgegeben worden. Fortsetzung Seite 2 und 19 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 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-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, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, 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 5667-1	siehe DIN EN 25667-1
ISO 5667-2	siehe DIN EN 25667-2
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 8466-2	siehe DIN ISO 8466-2

Nationaler Anhang (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*.

DIN EN 25667-1, *Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahme-programmen (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 ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1997*.

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit – Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten – Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades (ISO 8466-2:1993)*.

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit
Bestimmung von gelöstem Bromat
Verfahren mittels Ionenchromatographie
(ISO 15061:2001)

Water quality – Determination of dissolved bromate –
Method by liquid chromatography of ions
(ISO 15061:2001)

Qualité de l'eau – Dosage du bromate dissous –
Méthode par chromatographie des ions en phase
liquide (ISO 15061:2001)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 28. Juni 2001 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 Management-Zentrum 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 Management-Zentrum 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.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	2
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Störungen	3
4 Grundlage des Verfahrens	3
5 Mindestanforderungen	4
6 Reagenzien	4
7 Geräte	6
8 Qualitätsanforderungen an die Trennsäule	7
9 Probenahme und Probenvorbereitung	9
10 Durchführung	10
11 Berechnung	12
12 Angabe der Ergebnisse	12
13 Analysenbericht	12
Anhang A (informativ) Eluenten	13
Anhang B (informativ) Regenerierlösungen	14
Anhang C (informativ) Beispiel für Säulenumschalt-Technik	14
Anhang D (informativ) Ringversuch	16
Anhang E (informativ) Untersuchte Störungen	18
Literaturhinweise	19
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen . . .	19

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 15061:2001 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 muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2002, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2002 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 15061:2001 wurde vom 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 dieser Internationalen Norm eingesetzt wird, sind in Abschnitt 5 gegeben.

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

Weitere Informationen zu dieser Analysentechnik sind in den normativen Verweisungen (Abschnitt 2) und in den Literaturhinweisen aufgeführt.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von gelöstem Bromat in Wasser (z. B. Trinkwasser, Rohwasser, Oberflächenwasser, teilweise behandeltes Wasser, Badewasser) fest.

Durch eine geeignete Probenvorbehandlung (z. B. Entfernung von Chlorid, Sulfat, Metallen, Vor-Anreicherung oder Verdünnung) ist ein Anwendungsbereich von 0,5 µg/l bis 1 000 µg/l zu erreichen.

Der Arbeitsbereich ist durch die Kapazität der gegebenenfalls eingesetzten Vor-Anreicherungssäulen und durch die der Trennsäule begrenzt. Eine Probenverdünnung in den Arbeitsbereich kann erforderlich sein.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisungen in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachstehend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der 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 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 function*.

3 Störungen

3.1 Die Anwesenheit von Nitrat, Chlorid, Carbonat und Sulfat kann die Kapazität der Anreicherungssäule beeinträchtigen und zu einer verringerten Bromat-Wiederfindung führen (9.2.1).

3.2 Die Anwesenheit von Chlorid, Sulfat, Carbonat und Hydrogencarbonat kann die Bromat-Bestimmung stören (9.2.1). In Abhängigkeit von der verwendeten Säule können auch andere Ionen stören; dies sollte geprüft werden.

3.3 Anwesende Metalle (z. B. Barium- und Silber-Ionen aus den Probenvorbereitungsschritten) werden am Ionenaustauscherharz der Anreicherungs- und Trennsäulen gebunden; dies führt zu einem Leistungsabfall. Metallionen können mittels einer Reinigungssäule für Metalle oder spezieller Austauscher entfernt werden (Bild 1 und Abschnitt 9).

3.4 Die Störung der Bromat-Bestimmung durch einige organische Verbindungen wurde untersucht und für die geprüften Konzentrationen als unbedeutend eingestuft (Anhang E).

3.5 Feststoffpartikel und organische Verbindungen (wie Mineralöle, Detergenzien und Huminsäuren) verkürzen die Lebensdauer der Anreicherungs- und Trennsäule.

4 Grundlage des Verfahrens

4.1 Es wird eine Probenvorbehandlung vorgenommen, um Ozon (9.1.3) und Feststoffe zu entfernen und um Chlorid, Sulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat sowie anwesende Metalle unter Verwendung eines Kationenaustauschers (9.2) zu reduzieren.

4.2 Bromat wird im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 µg/l und 1 000 µg/l mit oder ohne Vor-Anreicherung (10.3) gemessen.

4.3 Bromat wird flüssigchromatographisch mit Hilfe einer Trennsäule bzw. nach Elution von Bromat von einer gegebenenfalls eingesetzten Anreicherungssäule gemessen. Als stationäre Phase werden ein Anionenaustauscherharz und üblicherweise wässrige Lösungen von Salzen schwacher mono- oder dibasischer Säuren als Eluenten (siehe 6.10 und Anhang A) verwendet.

4.4 Ein Leitfähigkeitsdetektor (LF) mit chemischer Suppression wird eingesetzt. Ein UV-Detektor ($\lambda = 190$ nm bis 205 nm) ist geeignet, um die LF-Ergebnisse zu bestätigen.

ANMERKUNG Bei Verwendung von LF-Detektoren ist es notwendig, dass die Leitfähigkeit der Eluenten ausreichend niedrig ist. Aus diesem Grund werden die LF-Detektoren mit einer Suppressor-Vorrichtung (Kationenaustauscher) kombiniert, die die Leitfähigkeit der Eluenten erniedrigt und die Probenbestandteile in ihre entsprechenden Säuren überführt. Mit der UV-Detektion wird die Extinktion direkt gemessen.

4.5 Ionen, die stark zurückgehalten werden (z. B. Nitrat, Phosphat, Sulfat), werden von der Trennsäule, z. B. durch Spülen der Trennsäule mit einem höherkonzentrierten Eluenten, entfernt.

4.6 Die Konzentration an Bromat wird nach Kalibrierung über das Gesamtverfahren bestimmt.

5 Mindestanforderungen

a) Vor-Anreicherung

Bei niedrigen Bromat-Massenkonzentrationen kann die Verwendung einer Anreicherungssäule notwendig sein. Online-Techniken können eingesetzt werden (siehe 10.3 und Anhang C). Sicherstellen, dass die Wiederfindungsrate zwischen 80 % und 120 % beträgt.

b) Auflösungsvermögen der Säule

Es ist notwendig, dass die Peakauflösung zwischen Bromat und dem nächsten Peak, üblicherweise Chlorid, nicht kleiner $R = 1,3$ (Abschnitt 8, Bild 4) ist.

c) Detektionsverfahren

Messung der elektrischen Leitfähigkeit (LF) mit chemischer Suppressor-Vorrichtung und zusätzlich UV, falls eine Bestätigung notwendig ist.

d) Anwendungsbereich des Verfahrens: 0,5 µg/l bis 1 000 µg/l.

e) Die Kalibrierung muss nach ISO 8466-1 oder ISO 8466-2 (10.2) vorgenommen werden.

f) Qualitätssicherung

Prüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion (10.5) ist notwendig. Mehrfachmessungen können notwendig sein. Die Anwendung des Verfahrens der Standardaddition kann notwendig sein, wenn Matrixstörungen zu erwarten sind (10.3).

6 Reagenzien

Nur Reagenzien anerkannter Analysenqualität verwenden. Die Reagenzien mit einer Genauigkeit von ± 1 % der nominalen Masse wägen, wenn nicht anders angegeben.

6.1 Wasser, Reinheitsgrad 1 nach ISO 3696.

6.2 Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3 .

6.3 Natriumcarbonat, Na_2CO_3 .

6.4 Di-Natriumtetraborat-Decahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

6.5 Borsäure, H_3BO_3 .

6.6 Kaliumbromat, KBrO_3 .

6.7 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

6.8 Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$.

6.9 Ethylendiamin, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$.

6.10 Eluenten

Wasser für die Eluentenherstellung vor dem Einsatz entgasen. Erneute Aufnahme von Luft während des Einsatzes vermeiden (z. B. durch Helium-Überlagerung). Um das Bakterienwachstum oder Algenwachstum zu vermeiden, die Eluenten im Dunkeln aufbewahren und nach 3 d erneuern.

Beispiele für Eluenten siehe Anhang A.

Es werden zwei verschiedene Arten von Eluenten verwendet:

6.10.1 Eluent Typ 1, geringeres Konzentrationsniveau (Beispiele siehe Abschnitt A.1); zu verwenden für die Abtrennung von Bromat

und

6.10.2 Eluent Typ 2, höheres Konzentrationsniveau (Beispiele siehe Abschnitt A.2); zu verwenden, um hoch angereicherte Ionen (z. B. Nitrat, Phosphat) von der Anreicherungs- und der Trennsäule zu entfernen.

Die Wahl des Eluenten hängt von der gewählten Säule und dem Detektor ab; siehe Informationen der Säulenhersteller. Die gewählte Kombination von Trennsäule und Eluent muss den in Abschnitt 8 angegebenen Anforderungen an die Auflösung entsprechen.

Zur Auswahl von Reagenzien für übliche Eluenten siehe 6.2 bis 6.5.

6.11 Bromat-Stammlösung, $\rho(\text{BrO}_3^-) = 1000 \text{ mg/l}$

Etwa 1,5 g Kaliumbromat (6.6) mindestens 1 h bei $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ trocknen. Das trockene Salz im Exsikkator aufbewahren.

In einem 1 000-ml-Messkolben $(1,306 \pm 0,001) \text{ g}$ getrocknetes Kaliumbromat in etwa 800 ml Wasser (6.1) lösen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Lösung bei 2°C bis 6°C in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahren und die Lösung nach jeweils 12 Monaten erneuern.

Alternativ im Handel erhältliche Stammlösungen der benötigten Konzentration verwenden.

6.12 Bromat-Standardlösungen

6.12.1 Allgemeines

Je nach erwarteter Konzentration die folgenden Standardlösungen verschiedener Bromat-Konzentrationen aus der Stammlösung herstellen (6.11). Zu beachten ist, dass die Gefahr von Konzentrationsänderungen durch Wechselwirkung mit dem Gefäßmaterial mit abnehmender Bromat-Konzentration wächst. Die Standardlösungen in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahren.

6.12.2 Bromat-Standardlösung I

Die Massenkonzentration dieser Lösung ist $\rho(\text{BrO}_3^-) = 100 \text{ mg/l}$.

In einen 100-ml-Messkolben 10,0 ml Stammlösung (6.11) pipettieren und mit Wasser (6.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung bei 2°C bis 6°C in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahren und nach jeweils 6 Monaten erneuern.

6.12.3 Bromat-Standardlösung II

Die Konzentration dieser Lösung ist $\rho(\text{BrO}_3^-) = 1 \text{ mg/l}$.

In einen 100-ml-Messkolben 1,0 ml Standardlösung I (6.12.2) pipettieren und mit Wasser (6.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung bei 2°C bis 6°C in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahren und nach jeweils 3 Monaten erneuern.

6.13 Bromat-Bezugslösungen

Je nach erwarteter Bromat-Konzentration in der Wasserprobe aus einer der Standardlösungen I oder II (6.12.2 oder 6.12.3) fünf bis zehn Bezugslösungen, deren Konzentrationen so gleichmäßig wie möglich über den Arbeitsbereich verteilt sind, herstellen.

Für den Bereich von z. B. $0,5 \mu\text{g/l}$ bis $5,0 \mu\text{g/l BrO}_3^-$ wie folgt vorgehen:

In eine Reihe von 100-ml-Messkolben die folgenden Volumina der Bromat-Standardlösung II (6.12.3) pipettieren: $50 \mu\text{l}$, $100 \mu\text{l}$, $150 \mu\text{l}$, $200 \mu\text{l}$, $250 \mu\text{l}$, $300 \mu\text{l}$, $350 \mu\text{l}$, $400 \mu\text{l}$, $450 \mu\text{l}$ bzw. $500 \mu\text{l}$, und mit Wasser (6.1) bis zur Marke auffüllen.