

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FIA) und photometrischer oder potentiometrischer Detektion (ISO 15682:2000) Deutsche Fassung EN ISO 15682:2001	DIN EN ISO 15682
--	---	----------------------------

ICS 13.060.50

Water quality — Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA)
and photometric or potentiometric detection (ISO 15682:2000);
German version EN ISO 15682:2001

Qualité de l'eau — Dosage du chlorure par analyse en flux (CFA et FIA)
et par détection photométrique ou potentiométrique (ISO 15682:2000);
Version allemande EN ISO 15682:2001

Die Europäische Norm EN ISO 15682:2001 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 Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FIA) und photometrischer oder
potentiometrischer Detektion (D 31)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 15682, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse des Einstufigen Annahmeverfahrens (UAP) ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 15682 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.

Fortsetzung Seite 2
und 24 Seiten EN

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

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 Loseblattsammlung „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.

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 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 zitierte Internationale Norm wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

Nationaler Anhang (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696

Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1997

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FIA)
und photometrischer oder potentiometrischer Detektion
(ISO 15682:2000)**

Water quality — Determination of chloride by flow analysis
(CFA and FIA) and photometric or potentiometric detection
(ISO 15682:2000)

Qualité de l'eau — Dosage du chlorure par analyse en flux
(CFA et FIA) et par détection photométrique ou
potentiométrique (ISO 15682:2000)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 18. 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
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	4
3 Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (FIA und CFA) und photometrischer Detektion ..	4
4 Bestimmung von Chlorid mit der Fließanalyse (FIA und CFA) und potentiometrischer Detektion	9
5 Angabe der Ergebnisse	13
6 Analysenbericht	13
Anhang A (informativ) Verfahrenskenndaten	14
Anhang B (informativ) Beispiele von Fließschemata	16
Anhang C (informativ) Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (FIA und CFA) und potentiometrischer Detektion mit nur einer Bezugsfunktion für den Arbeitsbereich 10 mg/l bis 1 000 mg/l	22
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	24

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm vom Technischen Komitee 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.

Dieses Europäische Dokument muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2002, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 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 15682:2000 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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

Einleitung

Fließanalysenverfahren automatisieren nasschemische Bestimmungsmethoden und sind zur Bearbeitung großer Probenserien mit hoher Analysenfrequenz (bis zu 100 Proben je h) besonders geeignet.

Es wird unterschieden zwischen Fließinjektionsanalyse (FIA) [1,2] und kontinuierlicher Fließanalyse (CFA) [3].

Beiden Verfahren gemeinsam ist die sequentielle automatische Dosierung der Probe in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom. Die Analytbestandteile können dabei durch Reagenzlösungen während des Durchfließens einer Fließstrecke (Manifold) chemisch modifiziert werden. Der Analyt bzw. sein Reaktionsprodukt erzeugt in einem Durchflusssdetektor (z. B. Durchflussphotometer, ionenselektive Elektrode) ein konzentrationsproportionales Signal, aus dem über die Analysenfunktion die Analytkonzentration berechnet wird.

Bei Anwendung der Norm sollte im Einzelfall je nach Aufgabenstellung geprüft werden, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen notwendig ist.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse fest. Die beiden Verfahren werden in getrennten Abschnitten wie folgt beschrieben:

- a) Abschnitt 3: Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse und photometrischer Detektion.
- b) Abschnitt 4: Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse und potentiometrischer Detektion.

Beide Verfahren sind geeignet zur Analyse von Wasser und Abwasser (einschließlich Eluaten) im Konzentrationsbereich von 1 mg/l bis 1 000 mg/l. Der Arbeitsbereich kann individuell angepasst werden.

Nach Verdünnung können auch Proben mit einer Chlorid-Massenkonzentration > 1 000 mg/l analysiert werden.

Das Verfahren nach Abschnitt 4 ist auch auf trübe und/oder gefärbte Wasserproben anwendbar.

ANMERKUNG Aus Gründen des Umweltschutzes ist dem potentiometrischen Verfahren der Vorzug zu geben, da hierbei keine toxischen Reagenzien eingesetzt werden. Bei Anwendung des photometrischen Verfahrens sollten flüchtige und feste Abfallstoffe, die Quecksilber enthalten, entsprechend den Umweltschutzrichtlinien entsorgt werden.

2 Normative Verweisungen

Das folgende normative Dokument enthält Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikation nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neueste Ausgabe des nachfolgend angegebenen normativen Dokumentes 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 laboratory use — Specification and test methods*.

3 Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (FIA und CFA) und photometrischer Detektion

3.1 Grundlage des Verfahrens

Bei der FIA wird die Probe mit einem Injektionsventil in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom (Wasser) eingespeist. Bei der CFA wird die Probe mittels Pumpe in den Trägerstrom eingeschleust. Je nach Konzentration der Probe wird dieser Strom nochmals mit Wasser verdünnt. Anschließend wird ein ebenfalls kontinuierlich fließender Strom einer Reagenzlösung (Quecksilberthiocyanat-Eisen(III)-nitrat-Lösung) zugemischt. Durch Chlorid freigesetztes Thiocyanat reagiert mit Eisen(III)-Ionen zu einem roten Eisen(III)-thiocyanat-Komplex [4],[5], [6].

Es ist absolut notwendig, dass Untersuchungen nach dieser Norm von angemessen qualifiziertem Personal durchgeführt werden.

3.2 Störungen

Die Bestimmung wird gestört durch Stoffe, die

- a) Thiocyanat (aus Quecksilberthiocyanat) freisetzen, z. B. Bromid- und Iodid-Ionen;

Bromid-Ionen stören, wenn ihre Konzentration 30 mg/l übersteigt. Die Massenkonzentration an Bromid- und Iodid-Ionen kann in Form von Chlorid-Äquivalenten bestimmt werden, und das Ergebnis kann in der Berechnung (siehe 3.7) berücksichtigt werden;

- b) Farbreaktionen mit dem Reagenz hervorrufen; z. B. Thiocyanat- und Sulfid-Ionen;

wenn Sulfid-Ionen erwartet werden (z.B. in Oberflächen-, Ab- und Sickerwasser), sollte die Probe mit 0,5 ml Wasserstoffperoxid (3.3.7) je 100 ml Probe behandelt und nach 5 min gemessen werden;

- c) durch ihre Eigenfärbungen die Bestimmung beeinflussen.

In diesem Fall wird eine Verdünnung der Probe oder eine Inline-Dialyse empfohlen.

Eine Filtration der Probe vor der Messung ist empfehlenswert, wenn die Probe Partikel mit Korngrößen über 100 µm (z. B. in Oberflächen- und Abwasser) enthält, da sonst die Gefahr der Verstopfung der Transportschläuche besteht.

Die Probe muss auf einen pH-Wert zwischen 3 und 10 eingestellt werden.

Die Eigenabsorption einer Probe kann dadurch kompensiert werden, dass in einem Parallelkanal zusätzlich zum nach 3.6.5 erhaltenen Messsignal auch das Messsignal der Probe ohne Reagenzienzumischung ermittelt wird. Dieser Parallelkanal kann in das Fließsystem (3.4.1 oder 3.4.2) integriert werden. In diesem Falle wird die Differenz beider Messsignale (mit und ohne Zugabe von Reagenzien) für die Auswertung nach 3.7 herangezogen. Die Differenz zwischen den Messsignalen wird in Gleichung (2) (3.7) eingesetzt.

3.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen einem angemessenen analytischen Reinheitsgrad entsprechen.

3.3.1 Wasser, Qualität „1“ nach ISO 3696.

3.3.2 Quecksilber(II)-thiocyanat, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

WARNHINWEIS — Flüchtige und feste Quecksilber enthaltende Abfälle sollten nach Umweltschutzrichtlinien entsorgt werden.

3.3.3 Methanol, CH_3OH .

WARNHINWEIS — Methanol ist giftig. Es sollte vorsichtig gehandhabt werden.

3.3.4 Salpetersäure I, HNO_3 , $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$, Massenanteil = 65 %.

3.3.5 Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

3.3.6 Natriumchlorid, NaCl , bei $105 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ getrocknet.

3.3.7 Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , $\rho = 1,11 \text{ g/ml}$, Massenanteil = 30 %.

3.3.8 Tensidlösung, Polyethylenglykoldodecylether, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$.

Schmelzbereich 33 °C bis 41 °C , Massenanteil = 30 %.

Die Lösung ist einen Monat haltbar.

3.3.9 Reagenzlösung (R in Bild B.1 bis Bild B.4)

- a) 31 g Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat (3.3.5) in etwa 500 ml Wasser lösen.
- b) In einem 1 000-ml-Messkolben 0,62 g Quecksilberthiocyanat (3.3.2) in 150 ml Methanol (3.3.3) unter Rühren vollständig lösen. 100 ml Wasser (3.3.1) und 3,4 ml Salpetersäure I (3.3.4) hinzufügen sowie die oben erwähnte wässrige Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat-Lösung. Mit Wasser (3.3.1) bis zur Marke auffüllen. Anschließend die Lösung 2 h rühren und danach filtrieren.

Die Lösung ist bei Aufbewahrung im Dunkeln drei Monate haltbar.

- c) Vor Beginn der Messung die Reagenzlösung 10 min entgasen, z. B. durch Membranfiltration (Druckfiltration).

3.3.10 Chlorid-Stammlösung I, $\rho = 10\,000 \text{ mg/l}$

In einem 1-l-Messkolben $16,50 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ Natriumchlorid (3.3.6) in Wasser lösen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist 1 Jahr haltbar.

3.3.11 Chlorid-Stammlösung II, $\rho = 100 \text{ mg/l}$

5 ml Stammlösung I (3.3.10) in einen 500-ml-Messkolben pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist 3 Monate haltbar.

3.3.12 Trägerlösung für die FIA (C1 in Bild B.1 und Bild B.2)

Es muss Wasser (3.3.1) verwendet werden.

3.3.13 Trägerlösungen für die CFA (C2 und C3 in Bild B.4)

- **C2:** In einen 1 000-ml-Messkolben mit etwa 900 ml Wasser 8 ml Salpetersäure I (3.3.4) und 1 ml Tensidlösung (3.3.8) geben und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.
- **C3:** In einen 1 000-ml-Messkolben mit etwa 900 ml Wasser 4 ml Salpetersäure I (3.3.4) und 1 ml Tensidlösung (3.3.8) geben und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

3.3.14 Bezugslösungen

Die Bezugslösungen durch Verdünnen der Stammlösungen I oder II (3.3.10 bzw. 3.3.11) herstellen. Mindestens fünf Bezugslösungen je Arbeitsbereich verwenden. Werden sechs Bezugslösungen verwendet, für die Arbeitsbereiche I bis III wie folgt vorgehen:

a) Arbeitsbereich III (1mg/l bis 10 mg/l):

In jeweils einen 100-ml-Messkolben 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml bzw. 10 ml Chlorid-Stammlösung II (3.3.11) pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Konzentrationen der Bezugslösungen betragen 1 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l bzw. 10 mg/l Chlorid.

Die Bezugslösungen sind 1 Woche haltbar.

b) Arbeitsbereich II (10 mg/l bis 100 mg/l):

In jeweils einen 100-ml-Messkolben 10 ml, 30 ml, 50 ml, 60 ml, 80 ml bzw. 100 ml der Chlorid-Stammlösung II (3.3.11) pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Konzentrationen der Bezugslösungen betragen 10 mg/l, 30 mg/l, 50 mg/l, 60 mg/l, 80 mg/l bzw. 100 mg/l Chlorid.

Die Bezugslösungen sind 1 Monat haltbar.

c) Arbeitsbereich I (100 mg/l bis 1 000 mg/l):

In jeweils einen 100-ml-Messkolben 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml bzw. 10 ml der Stammlösung I (3.3.10) pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Konzentrationen der Bezugslösungen betragen 100 mg/l, 300 mg/l, 500 mg/l, 600 mg/l, 800 mg/l bzw. 1 000 mg/l Chlorid.

Die Bezugslösungen sind 3 Monate haltbar.

ANMERKUNG Andere Konzentrationsbereiche sind einsetzbar, vorausgesetzt, sie umfassen genau eine Dekade Konzentrationseinheiten.

3.4 Geräte

3.4.1 Fließinjektionssystem (FIA)

Das Fließinjektionssystem muss mindestens aus folgenden Komponenten bestehen (siehe Bilder B.1 und B.2).