

DIN EN 17813

ICS 71.040.40; 71.040.50

Einsprüche bis 2022-03-14

Entwurf

**Feststoffe in der Umwelt –
Halogene und Schwefel durch oxidative pyrohydrolytische Verbrennung,
gefolgt von ionenchromatographischer Detektion und komplementären
Bestimmungsmethoden;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17813:2022**

Environmental matrices –
Halogens and sulfur by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion
chromatography detection and complementary determination methods;
German and English version prEN 17813:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-01-14 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 38 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17813:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-03 AK „Nährstoffe, Anionen, Summenparameter“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 8466-2 siehe DIN ISO 8466-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 8466-2, Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades

– *Entwurf* –

E DIN EN 17813:2022-02

– Leerseite –

Feststoffe in der Umwelt – Halogene und Schwefel durch oxidative pyrohydrolytische Verbrennung, gefolgt von ionenchromatographischer Detektion und komplementären Bestimmungsmethoden

Environmental matrices – Halogens and sulfur by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection and complementary determination methods

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Störungen	5
5.1 Störungen während der Verbrennung	5
5.2 Störungen während der Absorption	6
5.3 Störungen während der Ionenchromatographie	6
6 Reagenzien und Gase	6
6.1 Allgemeines	6
6.2 Reagenzien für die Ionenchromatographie	6
6.2.1 Eluenten	6
6.2.2 Wasser, mit einem spezifischen Widerstand $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (25 °C)	6
6.2.3 Natriumcarbonat (wasserfrei), Na_2CO_3	6
6.2.4 Bromid-, Chlorid-, Fluorid- und Sulfat-Stammlösungen, jeweils $c = 1\,000 \text{ mg/l}$	7
6.2.5 Bromid-, Chlorid-, Fluorid- und Sulfat-Standardlösungen	7
6.3 Reagenzien und Gase für die Verbrennung	8
6.3.1 Inertgas, z. B. Argon, Reinheit $\geq 99,9\%$	8
6.3.2 Sauerstoff, Reinheit $\geq 99,9\%$	8
6.3.3 Kontrollstandards	8
6.4 Reagenzien für die Absorption	9
6.4.1 Allgemeines	9
6.4.2 Wasserstoffperoxidlösung, H_2O_2 , etwa 30 %, in Elektronikqualität	9
6.4.3 Natriummethansulfonat, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	9
7 Geräte	9
7.1 Verbrennungsgerät	9
7.1.1 Brennofen	9
7.1.2 Verbrennungsgefäß	10
7.1.3 Absorptionsgefäß	10
7.2 Ionenchromatographie (IC)-System	10
7.2.1 Eluenten-Vorratsbehälter	11
7.2.2 HPLC-Pumpe	11
7.2.3 Probeneinspritzsystem	11
7.2.4 Trennsäule	11
7.2.5 Leitfähigkeitsdetektor und Entstörgerät	11
7.2.6 Schutzsäule	11
7.2.7 Datenverarbeitungsgerät	11
7.2.8 Qualität des Trennsystems	11
8 Probenahme und Probenvorbereitung	12
9 Durchführung	12
9.1 Verbrennung	12
9.1.1 Allgemeines	12
9.1.2 Blindwertbestimmung	13
9.2 Absorption	13
9.3 Ionenchromatographie	13
9.3.1 Allgemeines	13
9.3.2 Kalibrierung	13
9.3.3 Messung	14
9.4 Erstprüfung und Tageskontrollen	14
9.4.1 Erstprüfung der Eignung von Laboratorien	14

9.4.2	Tageskontrolle	15
10	Berechnung	15
11	Angabe der Ergebnisse	15
12	Angabe im Bericht	15
	Literaturhinweise	17

Bilder

Bild 1 — Schematische Darstellung eines Verbrennungs-Ionenchromatographen mit Hydropyrolyse	10
Bild 2 — Schematische Darstellung eines Ionenchromatographie-Systems	11
Bild 3 — Schematische Darstellung der Parameter zur Bestimmung der Auflösung	12

Tabellen

Tabelle 1 — Einwaage und Vorbehandlung der Salze für Stammlösungen	7
--	---

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17813:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die gleichzeitige direkte Bestimmung des Gesamtgehalts an Fluor, Chlor, Brom und Schwefel in Feststoffen in der Umwelt fest. Das Verfahren gilt für die Bestimmung von Konzentrationen jedes Elements von ≥ 10 mg/kg, bezogen auf die Trockenmasse. Die Höchstgrenze und der exakte Konzentrationsbereich, der abgedeckt wird, hängen von den Blindwerten der Geräte und der Kapazität der für die Bestimmung verwendeten chromatographischen Trennsäule ab.

ANMERKUNG Die gleichzeitige Bestimmung des Gesamtjodgehalts ist möglich, aber derzeit nicht validiert.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

3.1

Pyrohydrolyse

chemische Reaktion mit Wasser unter hohen Temperaturen

4 Kurzbeschreibung

Die homogenisierte Probe wird unter oxidativen Bedingungen verbrannt. Für die Bestimmung des Gesamtfluorgehalts wird die Verbrennung unter pyrohydrolytischen Bedingungen durchgeführt. Die Verbrennungsgase werden in einer wässrigen Lösung absorbiert. Für die Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts enthält die Absorptionslösung einen Zusatz, der die vollständige Umwandlung in Sulfat gewährleistet. Änderungen des Volumens der Absorptionslösung werden bei der Berechnung der Konzentration berücksichtigt.

Die zu untersuchenden Anionen (Bromid, Chlorid, Fluorid, Sulfat) werden durch Flüssigchromatographie unter Anwendung eines Anionenaustauscharzes als stationäre Phase sowie von wässrigen Lösungen mit Salzen schwacher ein- und zweibasiger Säuren als Eluenten für die isokratische oder veränderliche Elution getrennt. Die Detektion erfolgt mittels Leitfähigkeitsdetektor. Bei Verwendung eines Leitfähigkeitsdetektors müssen die Eluenten eine ausreichend geringe Leitfähigkeit aufweisen. Daher wird ein Leitfähigkeitsdetektor in der Regel mit einem Entstörgerät (Kationenaustauscher) kombiniert, der die Leitfähigkeit des Eluenten verringert und die Probenspezien in ihre jeweiligen Säuren umwandelt.

ANMERKUNG Ein UV-Detektor ist für diese Analyse nicht erforderlich, kann aber für den Nachweis von Bromid verwendet werden, wenn eine höhere Detektionsselektivität erforderlich ist oder wenn bei der Leitfähigkeitsdetektion eine Querempfindlichkeit auftritt. Bromid kann bei $\lambda = 205$ nm direkt erkannt werden.

5 Störungen

5.1 Störungen während der Verbrennung

Eine fehlende oder zu geringe Wasserzufuhr zur Herstellung pyrohydrolytischer Bedingungen bei der Bestimmung des Gesamtfluorgehalts kann zu einer negativen systematischen Abweichung führen. Schwefel in Form

von anorganischen Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt (z. B. Erd- oder Alkalimetallsulfate) kann bei zu niedrigen Verbrennungstemperaturen zu einer negativen systematischen Abweichung führen.

5.2 Störungen während der Absorption

Fehlendes Oxidationsmittel oder eine zu geringe Menge an Oxidationsmittel in der Absorptionslösung kann zu einer negativen systematischen Abweichung bei der Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts führen. Fehlendes Reduktionsmittel oder eine zu geringe Menge an Reduktionsmittel in der Absorptionslösung kann zu einer unzureichenden Einschätzung des Gesamtbromgehalts führen, da bei der Verbrennung elementares Brom gebildet werden kann.

5.3 Störungen während der Ionenchromatographie

Jede Substanz, die eine ähnliche Retentionszeit wie das Analyt-Ion hat und ein Detektorsignal erzeugt, kann Störungen verursachen. Eine hohe Konzentration von Ionen kann die Peakauflösung und die Retentionszeit des Analyten beeinflussen. Eine veränderliche Elution kann helfen, viele solcher Störungen zu vermeiden.

6 Reagenzien und Gase

6.1 Allgemeines

Es werden nur Reagenzien anerkannter Analysenreinheit verwendet. Die Reinheit von Wasser, Reagenzien und Gasen muss bestätigt werden. Sofern keine anderslautenden Festlegungen bestehen, müssen die Reagenzien mit einer Messunsicherheit von $\pm 1\%$ der Nennmasse gewogen werden. Es dürfen handelsübliche Lösungen verwendet werden. Falls erforderlich, dürfen für die in diesem Abschnitt beschriebenen Lösungen alternative Volumina und Konzentrationen hergestellt werden.

Relevante Reagenzien sollten auf ihren Beitrag zum Blindwert geprüft werden.

6.2 Reagenzien für die Ionenchromatographie

6.2.1 Eluenten

Das für die Herstellung des Eluenten verwendete Wasser wird entgast. Während des Betriebs muss eine Gasaufnahme verhindert werden, z. B. durch Einleiten von Inertgas in die Eluentenflaschen oder durch Verwendung eines in die Leitung integrierten Entgasers.

Zur Herstellung von Eluenten dürfen Carbonat-, Hydrogencarbonat- oder Hydroxidsalze verwendet werden. Eluenten können manuell, durch Mischen aus Stammlösungen unter niedrigem Druck, oder elektrochemisch *in situ* hergestellt werden. Die Auswahl des Eluenten hängt von der gewählten Säule und dem Detektor ab. Die Anweisungen des Säulenherstellers sind zu befolgen. Die gewählte Kombination aus Trennsäule und Eluent muss die Anforderung an die Auflösung nach 7.2.8 erfüllen. Die Eluenten dürfen verwendet werden, solange die Anforderungen von 7.2.8 erfüllt werden. In 6.2.3.2 wird ein Beispiel für einen geeigneten Eluenten beschrieben.

6.2.2 Wasser, mit einem spezifischen Widerstand $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (25 °C)

6.2.3 Natriumcarbonat (wasserfrei), Na_2CO_3

6.2.3.1 Natriumcarbonat-Konzentrat, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,09 \text{ mol/l}$

In einem 1 000-ml-Messkolben werden 9,54 g wasserfreies Natriumcarbonat (6.2.3) in Wasser gelöst und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Die Lösung ist bei 2 °C bis 8 °C sechs Monate haltbar.

6.2.3.2 Natriumcarbonat-Eluent, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,009 \text{ mol/l}$

100 ml des Natriumcarbonat-Konzentrats (6.2.3.1) werden in einen 1 000-ml-Messkolben pipettiert und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

6.2.4 Bromid-, Chlorid-, Fluorid- und Sulfat-Stammlösungen, jeweils $c = 1\,000 \text{ mg/l}$

Einzelanionen- und Mischanionen-Stammlösungen sind in ausreichend hoher Qualität kommerziell erhältlich. Diese Lösungen gelten als mehrere Monate haltbar. Alternativ dazu dürfen Stammlösungen manuell nach Tabelle 1 hergestellt werden.

Salze werden in Übereinstimmung mit den in der Tabelle angegebenen Gewichten angemessen getrocknet und in Wasser gelöst. Für die Kalibrierung werden gemischte Mehrkomponenten-Standardlösungen mit mindestens fünf unterschiedlichen Konzentrationen verwendet.

Tabelle 1 — Einwaage und Vorbehandlung der Salze für Stammlösungen

Anion	Salz	Einwaage g	Mindest-Trocknungsdauer des Salzes bei $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$
Fluorid	NaF	2,210	1 h
Chlorid	NaCl	1,648	2 h
Bromid	NaBr	1,288	6 h
Sulfat	Na_2SO_4	4,439	3 h

Es dürfen auch andere Salze mit den entsprechenden Gewichten und Vorbehandlungsspezifikationen verwendet werden.

6.2.5 Bromid-, Chlorid-, Fluorid- und Sulfat-Standardlösungen

6.2.5.1 Allgemeines

In Abhängigkeit von den erwarteten Konzentrationen werden Einzel- oder Mischstandardlösungen mit unterschiedlichen Bromid-, Chlorid-, Fluorid- und Sulfatkonzentrationen aus den Stamm-Standardlösungen (6.2.4) hergestellt. Das Beispiel in 6.2.5.3 beschreibt die Herstellung von Mischkalibrierlösungen.

Die Standardlösungen werden in der Regel in Polyethylenbehältern gelagert.

6.2.5.2 Beispiel für eine Bromid-, Chlorid-, Fluorid- und Sulfat-Mischstandardlösung, jeweils $c = 100 \text{ mg/l}$

10 ml jeder Stammlösung (6.2.4) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Die Lösung ist bei 2°C bis 8°C eine Woche haltbar.

6.2.5.3 Beispiel für Bromid-, Chlorid-, Fluorid- und Sulfat-Mischkalibrierlösungen

Je nach den erwarteten Konzentrationen in der Probe werden aus der Standardlösung (6.2.5.2) z. B. 5 bis 10 Kalibrierlösungen hergestellt, deren Konzentrationen so gleichmäßig wie möglich über den erwarteten Arbeitsbereich verteilt sind.

Für den Bereich von jeweils 1 mg/l bis 10 mg/l für jedes Element wird z. B. wie folgt vorgegangen:

In eine Reihe von 10-ml-Messkolben werden die folgenden Volumina pipettiert: 100 µl, 200 µl, 300 µl, 400 µl, 500 µl, 600 µl, 700 µl, 800 µl, 900 µl und 1 000 µl der Standardlösung (6.2.5.2). Anschließend wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Die Anionenkonzentrationen in diesen Kalibrierlösungen betragen jeweils: 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l, 5 mg/l, 6 mg/l, 7 mg/l, 8 mg/l, 9 mg/l und 10 mg/l.

Die Kalibrierlösungen werden an jedem Messtag neu hergestellt.

Für die Beurteilung etwaiger chromatographischer Störungen durch koeluierende Ionen wird empfohlen, der Kalibrierlösung weitere relevante Anionen, z. B. Nitrit, Nitrat oder Sulfid, zuzugeben.

6.3 Reagenzien und Gase für die Verbrennung

6.3.1 Inertgas, z. B. Argon, Reinheit $\geq 99,9\%$

6.3.2 Sauerstoff, Reinheit $\geq 99,9\%$

6.3.3 Kontrollstandards

6.3.3.1 Allgemeines

Anhand von Kontrollstandards wird die Leistung des Gesamtprozesses überprüft. Dieser Abschnitt beschreibt die Herstellung von flüssigen Kontrollstandards. Wenn ein geeigneter Feststoff-Kontrollstandard oder ein zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) verfügbar ist, darf dieser/dieses verwendet werden. Die in diesem Abschnitt angegebenen Standardsubstanzen, -lösemittel und -konzentrationen sind geeignete Beispiele. Es dürfen auch andere Substanzen, die das gewünschte Element enthalten, und andere Lösemittel verwendet werden. Es dürfen handelsübliche Lösungen verwendet werden. Bei der Herstellung von Mischstandardlösungen dürfen Standardsubstanzen von Elementen, die nicht von Interesse sind, weggelassen werden. Aus den Stammlösungen der einzelnen Elemente dürfen durch Verdünnen in einem gemeinsamen Kolben Mischungen hergestellt werden.

6.3.3.2 Brombenzoesäure, Reinheit $\geq 99\%$

6.3.3.3 Chlorbenzoesäure, Reinheit $\geq 99\%$

6.3.3.4 Dibenzothiophen, Reinheit $\geq 99\%$

6.3.3.5 Fluorbenzoesäure, Reinheit $\geq 99\%$

6.3.3.6 Xylen, in Analysequalität

6.3.3.7 Beispiel für eine Gesamtbrom-, -chlor-, -fluor- und -schwefel-Kontrollstandardlösung, jeweils $c = 1\,000\text{ mg/l}$

251,6 mg Brombenzoesäure (6.3.3.2), 441,0 mg Chlorbenzoesäure (6.3.3.3), 574,5 mg Dibenzothiophen (6.3.3.4) und 737,5 mg Fluorbenzoesäure (6.3.3.5) werden in einen 100-ml-Messkolben eingewogen. Es wird Xylen (6.3.3.6) zum Lösen zugegeben und bis zur Markierung aufgefüllt. Die Lösung enthält jeweils 1 000 mg/l an Gesamtfluor-, -chlor-, -brom und -schwefel.

6.3.3.8 Beispiel für eine Gesamtbrom-, -chlor-, -fluor- und -schwefel-Kontrollstandardlösung, jeweils $c = 10\text{ mg/l}$ und 100 mg/l

Jeweils 1 ml und 10 ml der Kontrollstandardlösung (6.3.3.7) werden in separate 100-ml-Messkolben pipettiert und bis zur Markierung mit Xylen aufgefüllt.