

DIN EN ISO 14403-2

ICS 13.060.50

Entwurf

Einsprüche bis 2010-01-16
Vorgesehen mit
E DIN EN ISO 14403-1:2009-11
als Ersatz für
DIN EN ISO 14403:2002-07

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik
(FIA und CFA) –
Teil 2: Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA)
(ISO/DIS 14403-2:2009);
Deutsche Fassung prEN ISO 14403-2:2009**

Water quality –
Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) –
Part 2: Method with continuous flow analysis (CFA) (ISO/DIS 14403-2:2009);
German version prEN ISO 14403-2:2009

Qualité de l'eau –
Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu
(FIA et CFA) –
Partie 2: Méthode par analyse en flux continu (CFA) (ISO/DIS 14403-2:2009); Deutsche
Fassung prEN ISO 14403-2:2009

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2009-11-16 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an naw@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann
im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift:
Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

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

Gesamtumfang 27 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Der hiermit der Öffentlichkeit zur Stellungnahme vorgelegte europäische Norm-Entwurf ist die Deutsche Fassung des vom Technischen Komitee TC 230 „Wasseranalytik“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Entwurfes prEN ISO 14403-2, der nach einem positiven Abstimmungsergebnis innerhalb der CEN-Mitglieder als Europäische Norm prEN ISO 14403-2 in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wird.

Die nationalen Normenorganisationen sind verpflichtet, diese Europäische Norm dann vollständig und unverändert in ihr nationales Normenwerk zu übernehmen.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden vom CEN/TC 230 durchgeführt, deren Federführung beim DIN (Sekretariat: Deutschland) lag. Für Deutschland war der NA 119-01-03-01-05 AK „Fließanalysenverfahren“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) an der Bearbeitung beteiligt.

Nach einer auf Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelabstimmung in ISO und CEN wird dieses Bestimmungsverfahren als Europäische Norm in das DIN-Normenwerk übernommen.

In der Reihe ISO 14403-1 existieren folgenden Teile, unter dem Haupttitel *Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA)*:

- *Part 1: Method with flow injection analysis (FIA)*
- *Part 2: Method with continuous flow analysis (CFA)*

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik (FIA und CFA) — Teil 2: Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA) (D 3):

Verfahren DIN EN ISO 14403-2 — D 3

Für die in diesem Dokument 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
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 8466-2	siehe DIN ISO 8466-2

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und von dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV¹⁾) nach § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (Wasserhaushaltsgesetz — WHG¹⁾) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“ relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG als Loseblattsammlung „Analysenverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ (Ergänzungsbände) von der Beuth Verlag GmbH 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 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 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 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Diesem Verfahren wird bei der Einsortierung in die „Deutschen Einheitsverfahren“ die DEV-Nummer D 3 zugeordnet.

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 14403:2002-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- die Norm wurde aufgeteilt, wobei die bereits in DIN EN ISO 14403:2002-07 enthaltenen CFA-Verfahren in DIN EN ISO 14403-2 aufgenommen wurden. Diese Norm DIN EN ISO 14403-1 enthält das neu aufgenommene FIA-Verfahren;
- der Text wurde entsprechend der Aufteilung redaktionell angepasst;
- der Titel wurde an die Aufteilung angepasst.

1) Nachgewiesen in der DITR-Datenbank der DIN Software GmbH, zu beziehen bei: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

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

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

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik (FIA und CFA) — Teil 2: Verfahren der kontinuierlichen Durchflussanalyse (CFA) (ISO/DIS 14403-2:2009)

Qualité de l'eau — Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu (FIA et CFA) — Partie 2 : Méthode par analyse en flux continu (CFA) (ISO/DIS 14403-2:2009)

Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) — Part 2: Method with continuous flow analysis (CFA) (ISO/DIS 14403-2:2009)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.2

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Störungen	5
4.1 Störungen durch Oxidationsmittel.....	5
4.2 Störungen durch Sulfid-, Sulfit-, Nitrit- und Carbonylverbindungen	5
4.3 Andere Störungen.....	6
5 Grundlage des Verfahrens	6
5.1 Bestimmung des Gesamtcyanids	6
5.2 Bestimmung des freien Cyanids	6
6 Reagenzien	7
7 Geräte.....	9
8 Probenahme und Probenvorbereitung	11
9 Durchführung	12
9.1 Einstellung des Durchflusssystems	12
9.2 Messung des Reagenzienblindwerts	13
9.3 Prüfung der Eignung des Durchflusssystems	13
9.4 Kalibrierung.....	13
9.5 Probenmessung.....	14
10 Auswertung	14
11 Angabe der Ergebnisse.....	15
12 Analysenbericht	15
Anhang A (informativ) Beispiele für Durchflusssysteme.....	16
Anhang B (normativ) Bestimmung der tatsächlichen Cyanid-Konzentration in der Kaliumcyanid-Lösung (6.20.1).....	18
B.1 Zusätzliche Reagenzien	18
B.2 Bestimmung der Cyanid-Konzentration in Kaliumcyanid-Lösung.....	18
Anhang C (informativ) Beispiel für die Bestimmung des Gesamtcyanids und des freien Cyanids durch kontinuierliche Durchflussanalyse (CFA) mit Gasdiffusion und amperometrischer Detektion.....	19
C.1 Amperometrische Detektion.....	19
C.2 Zusätzliche Literaturhinweise für die Anwendung der amperometrischen Detektion	20
Anhang D (informativ) Verfahrenskenndaten	21
Literaturhinweise	23

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14403-2:2009) 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.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 14403:2002 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 14403-2:2009 wurde vom CEN als prEN ISO 14403-2:2009 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Fließanalytische Verfahren automatisieren nasschemische Verfahrensweisen und sind insbesondere geeignet, wenn viele Analyte in Wasser in großen Probenserien mit hoher Analysenfrequenz zu behandeln sind.

Die Analysen können mit der Fließinjektionsanalyse (FIA) oder der kontinuierlichen Durchflussanalyse (CFA) durchgeführt werden. Beiden Verfahren gemeinsam ist die automatische Dosierung der Probe in ein Durchflusssystem (Manifold), in dem die Analyte in der Probe mit den das Manifold durchfließenden Reaktionslösungen reagieren. Die Probenvorbereitung darf in das Manifold integriert werden. Das Reaktionsprodukt wird in einem Durchflusssdetektor (z. B. Durchflussphotometer) gemessen.

In diesem Dokument wird nur das Verfahren mit der CFA-Technik beschrieben.

Das entsprechende FIA-Verfahren wird in Teil 1 von ISO 14403 beschrieben.

Es sollte untersucht werden, ob und in welchem Maße bestimmte Probleme die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erfordern.

WARNUNG — Anwender dieses Teils von ISO 14403 sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieser Teil von ISO 14403 gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Teil von ISO 14403 Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 14403 legt Verfahren für die Bestimmung von Cyaniden in verschiedenen Wässern (wie z. B. Grund-, Trink-, Oberflächen-, Sicker- und Abwasser) mit Cyanid-Konzentrationen von üblicherweise 2 µg/l bis 500 µg/l fest, die als Cyanid-Ionen in der unverdünnten Probe angegeben werden. Der Einsatzbereich darf durch Änderung der Durchführungsbedingungen angepasst werden, z. B. durch Verdünnen der ursprünglichen Probe oder Änderung der Weglänge der Durchflussskivette.

Der für dieses Verfahren beschriebene geeignete Massenkonzentrationsbereich beträgt 10 µg/l bis 100 µg/l.

Meerwasser kann nach Anpassung von Reagenz- und Bezugslösungen (Kalibrierlösungen) an den Salzgehalt der Proben sowie mit möglichen Änderungen in der Empfindlichkeit analysiert werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*

ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*

ISO 8466-1, *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, *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 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

freies Cyanid

leicht freisetzbares Cyanid

Summe aus Cyanid-Ionen und dem in einfachen Metallcyaniden gebundenen Cyanid, die nach dem Verfahren in diesem Teil von ISO 14403 bestimmt wird

3.2

Gesamtcyanid

die in 3.1 beschriebenen Verbindungen sowie zusätzlich Komplexverbindungen und in einfachen Metallcyaniden gebundenes Cyanid, mit Ausnahme des in Cobaltkomplexen gebundenen Cyanids

ANMERKUNG Einige organisch gebundene Cyanide werden bei Anwendung des Destillationsverfahren ebenfalls bestimmt.

4 Störungen

4.1 Störungen durch Oxidationsmittel

Oxidationsmittel, wie z. B. Chlor, zersetzen die meisten Cyanide. Sofern das Vorliegen von Oxidationsmitteln nicht ausgeschlossen werden kann, die Probe unmittelbar nach der Probenahme behandeln. Einen Tropfen der Probe mit Kaliumiodid-Stärketestpapier (KI-Stärkepapier) prüfen; eine blaue Färbung zeigt die Notwendigkeit einer Behandlung an. Jeweils einige Kristalle Natriumthiosulfat solange zugeben, bis ein Tropfen der Probe keine Färbung des Indikatorpapiers mehr erzeugt. Anschließend eine zusätzliche Menge von 0,6 g Ascorbinsäure (6.9) je 1 000 ml Probenvolumen hingeben.

4.2 Störungen durch Sulfid-, Sulfit-, Nitrit- und Carbonylverbindungen

Störungen durch Sulfid beginnen bei 100 mg/l. Es beeinträchtigt das kolorimetrische Verfahren, insbesondere das Gasdiffusions- und das amperometrische Verfahren (siehe Anhang C). Wenn ein Tropfen der Probe auf Bleiacetat-Papier die Anwesenheit von Sulfiden anzeigt, die stabilisierte Probe (pH-Wert > 12), und zwar 25 ml mehr als zur Cyanidbestimmung notwendig, mit Bleicarbonat-Pulver behandeln.

Bleisulfid fällt aus, wenn die Probe Sulfid enthält.

Diese Vorgehensweise so oft wiederholen, bis ein Tropfen der behandelten Probenlösung das Bleiacetat-Papier nicht mehr dunkel färbt.

Die Lösung durch ein trockenes Filterpapier in ein trockenes Becherglas filtrieren und eine Teilprobe des Filtrats für die Analyse abmessen. Einen großen Bleiüberschuss und eine lange Reaktionszeit vermeiden, um den Verlust durch Komplexbildung oder den Einschluss von Cyaniden in den Niederschlägen auf ein Mindestmaß zu verringern.

Bei Anwendung des amperometrischen Verfahrens (Anhang C) während der Analyse den Proben systematisch Bleicarbonat hinzufügen (einige mg je 10 ml Probe), gefolgt von Filtrieren oder Dekantieren, was wiederum durchgeführt wird, bevor die Probe das kontinuierliche Durchflussanalysegerät durchläuft.