

DIN EN ISO 18127



ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2024-09-12
Vorgesehen als Ersatz für
DIN 38409-59:2022-10

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor,
Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) –
Verfahrens mittels Verbrennung und nachfolgender
Ionenchromatographischer Messung (ISO/DIS 18127:2024);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 18127:2024**

Water quality –

Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine
(AOF, AOCl, AOBr, AOI) –

Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement
(ISO/DIS 18127:2024);

German and English version prEN ISO 18127:2024

Qualité de l'eau –

Dosage du fluor, du chlore, du brome et de l'iode adsorbables liés organiquement
(AOF, AOCl, AOBr, AOI) –

Méthode en utilisant la combustion et la mesure ultérieure par chromatographie ionique
(ISO/DIS 18127:2024);

Version allemande et anglaise prEN ISO 18127:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-07-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument 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.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 110 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN ISO 18127:2024 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren (ISO/TC 147/SC 2/WG 33)“ 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 Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 1773	siehe	DIN ISO 1773
ISO 8466-2	siehe	DIN ISO 8466-2
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 9562	siehe	DIN EN ISO 9562
ISO 10304-1	siehe	DIN EN ISO 10304-1
ISO 10304-3	siehe	DIN EN ISO 10304-3
ISO 11352	siehe	DIN ISO 11352
ISO/DIS 20236*	siehe	E DIN EN ISO 20236*

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

Änderungen

Gegenüber DIN 38409-59:2022-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) das Verfahren wurde als EN-ISO-Norm durch ISO/TC 147 übernommen;
- b) das Dokument wurde redaktionell an das ISO-Format angepasst.

* Zurzeit im Entwurf.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 9562, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)*

DIN EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat*

DIN EN ISO 10304-3, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie — Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat*

DIN ISO 1773, *Laborgeräte aus Glas — Erlenmeyer-, Rund- und Stehkolben, enghalsig*

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

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

DIN ISO 11352, *Wasserbeschaffenheit — Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten*

E DIN EN ISO 20236, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), des gebundenen Stickstoffs (TN_b) und des gelösten gebundenen Stickstoffs (DN_b) nach katalytischer oxidativer Hochtemperaturverbrennung*

– Leerseite –

Juli 2024

prEN ISO 18127

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) – Verfahrens mittels Verbrennung und nachfolgender Ionenchromatographischer Messung (ISO/DIS 18127:2024)

Water quality – Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) – Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (ISO/DIS 18127:2024)

Qualité de l'eau – Dosage du fluor, du chlore, du brome et de l'iode adsorbables liés organiquement (AOF, AOCl, AOBr, AOI) – Méthode en utilisant la combustion et la mesure ultérieure par chromatographie ionique (ISO/DIS 18127:2024)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	6
Vorwort	7
Einleitung	8
1 Anwendungsbereich	9
2 Normative Verweisungen	10
3 Begriffe	10
4 Störungen	11
4.1 Störungen bei der Anreicherung	11
4.2 Störungen bei der Verbrennung	11
4.3 Störungen der Ionenchromatographie	12
5 Kurzbeschreibung	12
6 Reagenzien	12
7 Geräte und Materialien	17
8 Probenahme und Probenvorbereitung	20
8.1 Allgemeines	20
8.2 Probenahme für die AOF-Bestimmung	20
8.3 Probenahme für die AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung	20
8.4 Weitere Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung	20
8.4.1 AOF-Bestimmung	20
8.4.2 AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung	21
9 Durchführung	21
9.1 Vortests	21
9.2 Homogenisieren	21
9.3 Konditionierung der Proben	22
9.3.1 Allgemeines	22
9.3.2 Analysenproben für die AOF-Bestimmung	22
9.3.3 Analysenproben für die AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung	22
9.4 Adsorption an Aktivkohle	22
9.4.1 Waschen der Aktivkohle für die AOF-Bestimmung	22
9.4.2 Waschen der Aktivkohle für die AOCl-, AOBr-, AOI-Bestimmung	22
9.5 Weitere Vorgehensweise	23
9.6 Blindwertbestimmung	23
9.6.1 AOF-Blindwertbestimmung	23
9.6.2 AOCl-, AOBr- und AOI-Blindwertbestimmung	23
9.7 Berücksichtigung der Matrixbeiträge zu AOF, AOCl, AOBr, AOI	23
9.8 Betrieb des Ionenchromatographie-Systems	23
9.8.1 Allgemeines	23
9.8.2 Kalibrierung	24
9.8.3 Messungen	24
9.8.4 Prüfen der Ionenchromatographie	24
9.9 Verbrennung und Absorption	24
9.10 Messung der Absorptionslösung	25
10 Prüfung des Gesamtverfahrens	25
10.1 Erstprüfung	25
10.2 Nutzungstägliche Prüfung	25
10.3 Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption	25
11 Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse	25
12 Berechnung	26
13 Angabe der Ergebnisse	27
14 Analysenbericht	27
Anhang A (normativ) Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF)	28

A.1	Anwendungsbereich	28
A.2	Normative Verweisungen	28
A.3	Störungen	28
A.4	Kurzbeschreibung	28
A.5	Reagenzien	28
A.6	Geräte und Materialien	29
A.7	Probenahme und Probenvorbereitung	29
A.8	Durchführung	29
A.8.1	Erstprüfung	29
A.8.2	Nutzungstägliche Prüfung des Gesamtverfahrens	29
A.8.3	Blindwertbestimmung	29
A.9	Messung der Absorptionslösung	29
A.10	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption	30
A.11	Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse	30
A.12	Berechnung	30
A.13	Angabe der Ergebnisse	30
A.14	Analysenbericht	30
Anhang B (normativ) Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Chlors (AOCl)		31
B.1	Anwendungsbereich	31
B.2	Normative Verweisungen	31
B.3	Störungen	31
B.4	Kurzbeschreibung	31
B.5	Reagenzien	31
B.6	Geräte und Materialien	32
B.7	Probenahme und Probenvorbereitung	32
B.8	Durchführung	32
B.8.1	Erstprüfung	32
B.8.2	Nutzungstägliche Prüfung des Gesamtverfahrens	32
B.8.3	Blindwertbestimmung	32
B.9	Messung der Absorptionslösung	33
B.10	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption	33
B.11	Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse	33
B.12	Berechnung	33
B.13	Angabe der Ergebnisse	33
B.14	Analysenbericht	33
Anhang C (normativ) Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Broms (AOBr)		34
C.1	Anwendungsbereich	34
C.2	Normative Verweisungen	34
C.3	Störungen	34
C.4	Kurzbeschreibung	34
C.5	Reagenzien	34
C.6	Geräte und Materialien	35
C.7	Probenahme und Probenvorbereitung	35
C.8	Durchführung	35
C.8.1	Erstprüfung	36
C.8.2	Nutzungstägliche Prüfung des Gesamtverfahrens	36
C.8.3	Blindwertbestimmung	36
C.9	Messung der Absorptionslösung	36
C.10	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption	36
C.11	Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse	36
C.12	Berechnung	37
C.13	Angabe der Ergebnisse	37
C.14	Analysenbericht	37
Anhang D (normativ) Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Iods (AOI)		38
D.1	Anwendungsbereich	38
D.2	Normative Verweisungen	38
D.3	Störungen	38

D.4	Kurzbeschreibung	38
D.5	Reagenzien	38
D.6	Geräte und Materialien	39
D.7	Probenahme und Probenvorbereitung	39
D.8	Durchführung	40
D.8.1	Erstprüfung	40
D.8.2	Nutzungstägliche Prüfung des Gesamtverfahrens	40
D.8.3	Blindwertbestimmung	40
D.9	Messung der Absorptionslösung	40
D.10	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption	40
D.11	Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse	40
D.12	Berechnung	41
D.13	Angabe der Ergebnisse	41
D.14	Analysenbericht	41
Anhang E (informativ) Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod mit dem Schüttelverfahren (SH-AOF, SH-AOCl, SH-AOBr, SH-AOI)		42
E.1	Anwendungsbereich	42
E.2	Normative Verweisungen	42
E.3	Störungen	42
E.4	Kurzbeschreibung	42
E.4.1	SH-AOF	42
E.4.2	SH-AOCl, SH-AOBr, SH-AOI	42
E.5	Reagenzien	42
E.6	Geräte und Materialien	42
E.7	Probenahme und Probenvorbereitung	43
E.8	Durchführung	43
E.8.1	Adsorption	43
E.8.2	Filtration der Aktivkohlesuspension	43
E.8.3	Blindwertbestimmung	43
E.9	Verbrennung, Absorption und Messung	43
E.10	Prüfung des Gesamtverfahrens und Erstprüfung	43
E.10.1	Allgemeines	43
E.10.2	Nutzungstägliche Prüfung	44
E.10.3	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption	44
E.11	Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse	44
E.12	Berechnung	44
E.13	Angabe der Ergebnisse	44
E.14	Analysenbericht	44
Anhang F (informativ) Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod in Wässern mit hohen Halogenidgehalten nach Festphasenextraktion (SPE-AOF, SPE-AOCl, SPE-AOBr, SPE-AOI)		45
F.1	Anwendungsbereich	45
F.2	Normative Verweisungen	45
F.3	Störungen	45
F.4	Kurzbeschreibung	45
F.4.1	SPE-AOF	45
F.4.2	SPE-AOCl, SPE-AOBr, SPE-AOI	45
F.5	Reagenzien	46
F.6	Geräte und Materialien	46
F.6.1	System für die Festphasenextraktion	46
F.7	Probenahme und Probenvorbereitung	46
F.8	Durchführung	46
F.8.1	Adsorption an Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer	46
F.8.2	Adsorption der wässrigen/methanolischen Lösung an Aktivkohle	47
F.8.3	Blindwertbestimmung	47
F.9	Verbrennung, Absorption und Messung	47
F.10	Prüfung des Gesamtverfahrens und Erstprüfung	47

F.10.1	Allgemeines	47
F.10.2	Nutzungstägliche Prüfung des Gesamtverfahrens	47
F.10.3	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption	47
F.11	Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse	47
F.12	Berechnung	47
F.13	Angabe der Ergebnisse	47
F.14	Analysenbericht	47
Anhang G (normativ)	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption durch Einzelverbrennung der Aktivkohlen aus der Mehrfachbestimmung und getrennte Absorption	48
Anhang H (normativ)	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption durch gemeinsame Verbrennung der Aktivkohlen aus unterschiedlichen Verdünnungsansätzen	49
Anhang I (normativ)	Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption durch Adsorption an hintereinandergeschalteten Säulen mit unterschiedlicher Anzahl von Adsorptionssäulen	50
Anhang J (normativ)	Berechnung des CIC-AOX _(Cl) aus den nach Anhang B, Anhang C und Anhang D addierten AOCl-, AOBr- und AOI-Ergebnissen	51
Anhang K (informativ)	Verfahrenskenndaten	52
Literaturhinweise		54

Bilder

Bild 1	Schematische Darstellung eines Geräts für die Verbrennung mit Hydropyrolyse und gekoppeltem Ionenchromatographen	18
Bild 2	Schematische Darstellung eines Ionenchromatographie-Systems	19
Bild 3	Graphische Darstellung der Parameter zur Berechnung der Peakauflösung R	19

Tabellen

Tabelle 1	Einwaage und Vorbehandlung für die Stammlösungen	15
Tabelle K.1	Verfahrenskenndaten für AOF	52
Tabelle K.2	Verfahrenskenndaten für AOCl	52
Tabelle K.3	Verfahrenskenndaten für AOBr	53
Tabelle K.4	Verfahrenskenndaten für AOI	53

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 18127:2024) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 18127:2024 wurde von CEN als prEN ISO 18127:2024 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Directives, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Directives, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

ISO weist auf die Möglichkeit hin, dass die Anwendung dieses Dokuments mit der Verwendung eines oder mehrerer Patente verbunden sein kann. ISO bezieht jedoch in dieser Hinsicht keinerlei Stellung bezüglich Nachweis, Gültigkeit oder Anwendbarkeit jeglicher beanspruchten Patentrechte. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Dokuments lag ISO keine Mitteilung über ein Patent bzw. mehrere Patente vor, welche/s zur Umsetzung dieses Dokuments erforderlich sein könnte/n. Anwender werden jedoch darauf hingewiesen, dass dies möglicherweise nicht der aktuelle Informationsstand ist. Dieser kann jedoch der Patentdatenbank unter www.iso.org/patents entnommen werden. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147, *Water quality*, Unterkomitee SC 2, *Physical, chemical and biochemical methods* erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor, Chlor, Brom oder Iod sind analytische Konventionsparameter, die zur Kontrolle der Wasserbeschaffenheit verwendet werden.

Sie sind ein Maß für die Gehalte an organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod, die an Aktivkohle unter festgelegten Bedingungen adsorbiert werden können und, falls die Probe nicht filtriert worden ist, sich auch an oder in den suspendierten Stoffen befinden können.

Im Unterschied zum AOX-Verfahren nach ISO 9562 können mit dem Verfahren zusätzlich zu chlor-, brom- und iodorganischen auch fluororganische Verbindungen summarisch erfasst werden und halogenspezifisch detektiert werden.

Das Verfahren wird mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie (*en: Combustion Ion Chromatography, CIC*) durchgeführt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die Bestimmung der organisch gebundenen Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod fest, die an Aktivkohle adsorbierbar sind. Die Adsorption erfolgt an in Säulen gepackter Aktivkohle.

Das Verfahren ist anwendbar für die Bestimmung von:

- $\geq 2 \mu\text{g/l}$ AOF, angegeben als F;
- $\geq 10 \mu\text{g/l}$ AOCl, angegeben als Cl;
- $\geq 1 \mu\text{g/l}$ AOBr, angegeben als Br;
- $\geq 1 \mu\text{g/l}$ AOI, angegeben als I.

Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom oder Iod in Wasser, z. B. in Grundwasser, Oberflächenwasser, Uferfiltrat, Trinkwasser, wässrigen Eluaten, Kühlwasser und Abwasser.

Der Arbeitsbereich ist durch die Kapazität der Aktivkohle, den Verfahrensblindwert und die Kapazität der chromatographischen Trennsäule begrenzt. Eine Probenverdünnung in den Arbeitsbereich kann erforderlich sein.

Das Verfahren ist auch für schwebstoffhaltige Proben anwendbar. Die an den Schwebstoffen adsorbierten Halogene (z. B. ungelöste Halogenide) werden dann miterfasst. Eine Filtration der Probe vor der Analyse mittels Membranfilter ($0,45 \mu\text{m}$) erlaubt eine getrennte Bestimmung von gelösten adsorbierbaren und an/in Partikeln vorliegenden Anteilen an organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Parameterbezogene Vorgehensweisen sind in dem normativen Anhang A, Anhang B, Anhang C und Anhang D beschrieben.

Alternativ kann die Adsorption der in der Wasserprobe enthaltenen organischen Substanzen an Aktivkohle auch durch das Schüttelverfahren (siehe Anhang E) erfolgen.

Proben mit einem hohen Gehalt an anorganischen Halogeniden können nach Festphasenextraktion (SPE, en: solid phase extraction) (siehe Anhang F) analysiert werden.

Ergebnisse zu Proben, die nach Anhang E (Schüttelverfahren) oder Anhang F (SPE-Verfahren) untersucht werden, können sich signifikant von denen des im Hauptteil festgelegten Verfahrens unterscheiden.

Bei einigen Wässern können Störungen auftreten, die gegebenenfalls nicht beseitigt werden können. Diese Wässer sind mit dem Verfahren nicht messbar.

Die AOCl-, AOBr- und AOI-Ergebnisse nach Anhang B, Anhang C und Anhang D können auch als CIC-AOX_(Cl) berichtet werden (Anhang J).

WARNUNG — Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument 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.

WICHTIG — Es ist unerlässlich, dass nach diesem Dokument durchgeführte Untersuchungen von entsprechend qualifiziertem Personal durchgeführt werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods — Part 1: 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.

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

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

3.1

adsorbierbares organisch gebundenes Fluor

AOF

äquivalente Masse Fluor in organischen Halogenverbindungen, ausgedrückt als Fluor, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens erfasst wird

3.2

adsorbierbares organisch gebundenes Chlor

AOCI

äquivalente Masse Chlor in organischen Halogenverbindungen, ausgedrückt als Chlor, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens erfasst wird

3.3

adsorbierbares organisch gebundenes Brom

AOBr

äquivalente Masse Brom in organischen Halogenverbindungen, ausgedrückt als Brom, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens erfasst wird

3.4

adsorbierbares organisch gebundenes Iod

AOI

äquivalente Masse Iod in organischen Halogenverbindungen, ausgedrückt als Iod, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens erfasst wird

3.5

adsorbierbare organisch gebundene Halogene

AOX

äquivalente Masse der Halogene Chlor, Brom und Iod in organischen Verbindungen, die nach ISO 9562 bestimmt und als Chlorid angegeben wird

3.6

Analysenprobe

Probe, die nach Aufbereitung und gegebenenfalls Verdünnung aus der Originalprobe erhalten und der Adsorption zugeführt wird

3.7

Verbrennungs-Ionenchromatographie

CIC, en: Combustion Ion Chromatography

Technik der oxidativen Hochtemperaturverbrennung mit Absorption der entstandenen Halogenwasserstoffe und anschließender ionenchromatographischer Detektion der Halogenidionen

3.8

CIC-AOX

äquivalente Masse Chlor, Brom und Iod, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens gemessen werden und die Summe des organisch gebundenen Chlors, Broms und Iods wiedergeben, angegeben als Massenkonzentration von Chlorid

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Anreicherung

Eigenschaften der Probenmatrix (z. B. hohe Konzentrationen an gelöstem organischem Kohlenstoff [DOC, en: dissolved organic carbon]) können die Adsorption der organisch gebundenen Halogene stören und zu Minderbefunden führen. Diese Effekte können durch Probenverdünnung oder Aufstockversuche gegebenenfalls aufgeklärt werden. Hinweise auf den Einfluss von DOC auf das Adsorptionsverhalten der Probe können aktuelle Messungen oder frühere Untersuchungen der Entnahmestelle liefern. Für Proben, die nicht filtriert werden, kann auch der gesamte organische Kohlenstoff (TOC, en: total organic carbon) als Information genutzt werden.

Lebendzellen in den Proben (z. B. Mikroorganismen oder Algen) können aufgrund ihres Halogenidgehalts (Chlorid, Bromid und Iodid) zu Überbefunden bei der AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung führen. In diesem Fall wird die angesäuerte Probe frühestens 8 h nach der Probenahme analysiert.

Partikuläre anorganische Halogenverbindungen mit einem Schmelzpunkt < 1 000 °C können zu Überbefunden führen.

Die Wiederfindung einiger polarer und hydrophiler Verbindungen, z. B. Trifluoracetat oder Monochloracetat, ist unvollständig.

Hohe Anteile an ungelösten Stoffen können das Säulenverfahren stören. In diesen Fällen sollte der Einsatz des Schüttelverfahrens (Anhang E) geprüft werden.

Verunreinigungen der Laborluft durch Chemikalien oder andere Quellen können zu Überbefunden führen.

4.2 Störungen bei der Verbrennung

Anwesende Alkalimetalle können zu einer vorzeitigen Entglasung eines Quarzglasverbrennungsrohrs führen.

ANMERKUNG Die Verwendung eines Keramik-Innenrohrs kann die Standzeit des Verbrennungsrohrs erheblich verlängern.

Fehlende oder zu geringe Wasserzufuhr bei der AOF-Bestimmung kann zu Minderbefunden führen.

4.3 Störungen der Ionenchromatographie

Jede Substanz, die ein ähnliches Detektorsignal wie das Analyt-Ion zeigt, kann stören. Außerdem kann eine hohe Konzentration von Ionen Einfluss auf die Peakauflösung und die Retentionszeit des Analyten haben. Eine Gradientenelution kann viele solcher Störungen minimieren.

5 Kurzbeschreibung

Grundlegende Anforderungen für das Verfahren sind:

- Proben für die AOF-Bestimmung werden im Vergleich zu den Proben für die Bestimmung von AOCl, AOBr und AOI unterschiedlich behandelt.
- Proben für die AOF-Bestimmung werden nicht angesäuert. Die Adsorption erfolgt unter unveränderten pH-Bedingungen. Das Waschen erfolgt mit einer neutralen Waschlösung.
- Proben für die Bestimmung des AOCl, AOBr und AOI werden mit Salpetersäure auf einen pH-Wert < 2 eingestellt. Die Adsorption und das Waschen erfolgen im salpetersauren Milieu.
- Die wässrige Probe wird durch Säulen mit Aktivkohle geleitet, die die organisch gebundenen Halogene adsorbiert.
- Die anorganischen Halogenide werden durch Waschen mit einer Nitratlösung entfernt.
- Die Aktivkohle wird in einem Sauerstoffstrom bei 950 °C oder höher verbrannt. Für die Bestimmung des AOF erfolgt die Verbrennung der beladenen Aktivkohle unter Zufuhr von Wasser (Hydropyrolyse).
- Das dadurch veränderte Volumen der Absorptionslösung wird für die Berechnung der Konzentration berücksichtigt (z. B. durch Ermittlung der Wiederfindung eines internen Standards).
- Die hydropyrolytische Verbrennung stört die Bestimmung von AOCl, AOBr und AOI nicht.
- Die aus den organisch gebundenen Halogenen entstandenen Halogenwasserstoffionen werden in einer absorbierenden Lösung gesammelt.

Die absorbierende Lösung wird in einen Ionenchromatographen mit Leitfähigkeitsdetektor mit Suppression injiziert, wo die Anionen getrennt und quantifiziert werden. Die ionenchromatographische Trennung erfolgt an einem Anionenaustauschharz als stationärer Phase. Wässrige Lösungen von Salzen schwacher ein- und zweibasischer Säuren werden als Eluenten für die isokratische oder Gradienten-Elution eingesetzt. Der Nachweis erfolgt mittels Leitfähigkeitsdetektion (LFD). Die Leitfähigkeit der Eluenten wird mittels Suppressor-Vorrichtung (Kationenaustauscher) herabgesetzt. UV- oder Tandem-UV-Detektion darf eingesetzt werden.

ANMERKUNG Ein UV-Detektor wird für die Durchführung dieser Analyse nicht benötigt. Er ist aber hilfreich für die Bestimmung von Bromid und Iodid, wenn eine höhere Empfindlichkeit erforderlich ist, oder im Fall einer Matrixstörung der LFD. Die UV-Detektion (UVD) kann in Kombination mit der LFD verwendet werden. Der UV-Detektor misst die Absorption der eingestrahlten UV-Strahlung. Die Messwellenlänge beträgt für Bromid $\lambda = (215 \pm 10)$ nm und für Iodid $\lambda = (226 \pm 10)$ nm.

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Nur Reagenzien mit dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ verwenden, sofern erhältlich. Wenn nicht anders angegeben, müssen die Reagenzien mit einer Genauigkeit von ± 1 % der nominalen Masse gewogen werden. Handelsübliche Lösungen gleicher Qualität dürfen verwendet werden. Falls erforderlich, dürfen alternative Volumina und Konzentrationen zu den in diesem Abschnitt beschriebenen Lösungen hergestellt und verwendet werden.

Sämtliche Reagenzien müssen gegebenenfalls auf ihren Beitrag zum Blindwert geprüft werden.

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

6.3 Reagenzien für die Probestabilisierung und -vorbehandlung.

6.3.1 Salpetersäure, $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$.

6.3.2 Natriumsulfit, Na_2SO_3 .

6.3.2.1 Natriumsulfit-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

In einem 1 000-ml-Messkolben 126 g Na_2SO_3 (6.3.2) in Wasser (6.2) lösen und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt, vier Wochen haltbar.

6.3.3 Iodstärkepapier.

6.3.4 Kaliumiodid.

6.3.5 Stärkelösung, Massenanteil von 1 %.

6.4 Reagenzien und Gase für die Anreicherung, Verbrennung und Absorption.

6.4.1 Aktivkohle mit einer Iodzahl $> 1\,050 \text{ mg/g}$.

Geeignete natürliche Aktivkohlen weisen Korngrößen im Bereich von etwa $50 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ auf. Synthetische Materialien mit größeren spezifischen Oberflächen dürfen eingesetzt werden.

Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität können verschiedene Verfahren angewendet werden. Eines dieser Verfahren ist z. B. in EN 12902 beschrieben. Die Iodzahl gibt einen Hinweis auf die Adsorptionskapazität der Aktivkohle.

ANMERKUNG 1 Aktivkohlequalitäten mit Korngrößen $< 50 \mu\text{m}$ können zu einer Blockade der Anreicherungsäule führen.

ANMERKUNG 2 Um zu verhindern, dass die Aktivkohle bei der Lagerung durch Adsorption von halogenhaltigen Verbindungen aus der Laborluft verunreinigt wird, sollte der Aktivkohlevorrat in einem luftdicht verschlossenen Behälter (z. B. Aluminiumschraubflasche, halogenpolymerfreie Kunststoffflasche, o. ä.) gelagert werden. Je Nutzungstag sollte – aus einem separaten Gefäß – nur so viel entnommen werden, wie für die vorgesehene Probenserie benötigt wird. Der Rest der Aktivkohle, die jeden Tag aus dem Behälter entnommen wird, sollte verworfen werden. Auch jede zusätzliche Aktivkohle, die nicht innerhalb desselben Tages verwendet wird, muss entsorgt werden.

ANMERKUNG 3 Die Halogenblindwerte der Aktivkohle können durch Analyse von z. B. 100 mg der mit $100 \mu\text{l}$ Wasser (6.2) befeuchteten Aktivkohle, die auch bei der Analyse der Proben eingesetzt wird, geprüft werden. Das Ergebnis dient als Hinweis auf relevante Verunreinigungen. Analytisch entscheidend ist letztendlich der Verfahrensblindwert.

Die Eignung einer Aktivkohlecharge muss anhand der Wiederfindungen von Fluor, Chlor, Brom oder Iod aus Modellsubstanzen über das Gesamtverfahren nach Anhang A, Anhang B, Anhang C und Anhang D geprüft werden. Als Prüfstandards müssen die in Anhang A, Anhang B, Anhang C und Anhang D genannten Verbindungen eingesetzt werden.

6.4.2 Natriumnitrat, NaNO_3 .

6.4.2.1 Neutrale Nitrat-Stammlösung I, $c(\text{NaNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$ für die AOF-Bestimmung.

E DIN EN ISO 18127:2024-08
prEN ISO 18127:2024 (D)

In einem 1 000-ml-Messkolben 170 g Natriumnitrat (6.4.2) in Wasser (6.2) lösen und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, in einer Braunglasflasche aufbewahrt, sechs Monate haltbar.

6.4.2.2 Neutrale Nitrat-Waschlösung II, $c(\text{NaNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$ für die AOF-Bestimmung.

In einen 1 000-ml-Messkolben 5 ml neutrale Nitrat-Stammlösung (6.5.2.1) pipettieren und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, in einer Braunglasflasche aufbewahrt, vier Wochen haltbar.

6.4.2.3 Salpetersaure Nitrat-Stammlösung I, $c(\text{NaNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$ für die AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung.

In einem 1 000-ml-Messkolben 170 g Natriumnitrat (6.5.2) in Wasser (6.2) lösen, 25 ml Salpetersäure (6.4.1) zufügen und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, in einer Braunglasflasche aufbewahrt, sechs Monate haltbar.

6.4.2.4 Salpetersaure Nitrat-Waschlösung II, $c(\text{NaNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$, $\text{pH} \approx 1,7$ für die AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung.

In einen 1 000-ml-Messkolben 5 ml salpetersaure Nitrat-Stammlösung (6.4.2.3) pipettieren und mit salpetersaurem Verdünnungswasser (6.4.6) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, in einer Braunglasflasche aufbewahrt, vier Wochen haltbar.

6.4.3 Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, absolut.

6.4.4 Standardlösungen für die Prüfung über das Gesamtverfahren

Organische Einzel- und Mehrkomponenten-Stammlösungen mit entsprechender und erforderlicher Spezifikation dürfen, sofern im Handel erhältlich, verwendet werden. Diese Lösungen sind sechs Monate haltbar. Die Angaben des Herstellers müssen beachtet werden. Alternativ dürfen Stammlösungen durch Wägung hergestellt werden. Siehe Anhang A, Anhang B, Anhang C und Anhang D.

6.4.5 Verdünnungswasser und Blindwertlösung für die Ermittlung des AOF-Gesamtblindwerts 100 ml Wasser (6.2).

6.4.6 Salpetersaures Verdünnungswasser und Blindwertlösung für die Ermittlung der AOCl-, AOBr- und AOI-Gesamtblindwerte

100 ml Wasser (6.2), angesäuert mit 0,2 ml Salpetersäure (6.3.1).

6.4.7 Sauerstoff, oder ein Gemisch aus Sauerstoff und Inertgas (z. B. Argon)

ANMERKUNG 1 Die Gasqualitäten Sauerstoff $\geq 99,995 \%$ und Argon $\geq 99,998 \%$ haben sich bewährt.

ANMERKUNG 2 Die Verwendung von Argon hat sich bei Verwendung von mit Zellulosewatte gepackten Adsorptionssäulen bewährt. Adsorptionssäulen, die mit Keramikwatte oder Quarzwolle gestopft sind, können gegebenenfalls ohne die Verwendung von Schutzgas verbrannt werden. Für eine rückstandsfreie Umsetzung von mit z. B. Zellulosewatte gepackten Adsorptionssäulen sollte ein Schutzgas (z. B. Argon) verwendet werden. Andernfalls kann es zu einer unvollständigen Umsetzung mit entsprechenden Fehlbefunden kommen.

6.4.8 Absorptionslösung für die Verbrennungsgase

Wasser (6.2). Alternativ dürfen Lösungen nach C.5.5 und D.5.5 für die Absorption hergestellt werden.

Der Einsatz eines internen Standards in der Absorptionslösung ist erforderlich, falls das Volumen der Absorptionslösung vor der Probenaufgabe in die Ionenchromatographie nicht bestimmt werden kann. Als interne Standards können beispielsweise Methansulfonsäure- oder Phosphat-Lösungen eingesetzt werden (6.5.5).

ANMERKUNG Die Zugabe von Reduktionsmitteln, z. B. Wasserstoffperoxid im alkalischen Milieu, kann für die Bestimmung des Broms und Iods (C.5.5 und D.5.5) erforderlich sein.

6.5 Reagenzien für die Ionenchromatographie

6.5.1 Eluenten

Als Eluenten dürfen Carbonat-, Hydrogencarbonat-, Hydroxid-Salze, z. B. manuell, automatisiert oder elektrochemisch in situ erzeugt, verwendet werden. Die Wahl des Eluenten hängt von der gewählten Säule und dem Detektor ab; die Hinweise des Säulenherstellers beachten. Die gewählte Kombination von Trennsäule und Eluent muss die Anforderung an die geforderte Peakauflösung nach 7.8 erfüllen. Die Eluenten dürfen solange verwendet werden, wie die Anforderungen nach 7.8 erfüllt werden. Ein Beispiel für einen geeigneten Eluenten ist in 6.5.2.2 beschrieben.

Die Eluenten, wenn nötig, entgasen. Während des Betriebes muss eine erneute Gasaufnahme verhindert werden (z. B. durch Helium-Überlagerung oder Inline-Entgaser).

6.5.2 Natriumcarbonat, Na_2CO_3

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

9,54 g Natriumcarbonat (6.5.2) in einem 1 000-ml-Messkolben in Wasser (6.2) lösen und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt, sechs Monate haltbar.

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

Der folgende Eluent ist für die Bestimmung der in 6.5.3 genannten Ionen geeignet: 100 ml des Natriumcarbonat-Konzentrats (6.5.2.1) in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

6.5.3 Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Stammlösungen, jeweils $\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$.

Einzelanionen- und Mischanionen-Stammlösungen sind in ausreichend hoher Qualität im Handel erhältlich. Diese Lösungen gelten als mehrere Monate haltbar. Zur alternativen, manuellen Herstellung von Stammlösungen siehe Tabelle 1. Die Salze werden entsprechend nach angemessener Trocknung in Wasser (6.2) gelöst. Mischstandardlösungen in geeigneten Konzentrationen mit mindestens fünf unterschiedlichen Konzentrationen für die Kalibrierungen verwenden.

Tabelle 1 — Einwaage und Vorbehandlung für die Stammlösungen

Anion	Salz ^a	Einwaage g in 1 000 ml	Vorbehandlung durch Trocknung bei (105 ± 5) °C für mindestens
Fluorid	NaF	2,210	1 h
Chlorid	NaCl	1,648	2 h

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Anion	Salz ^a	Einwaage g in 1 000 ml	Vorbehandlung durch Trocknung bei (105 ± 5) °C für mindestens
Bromid	NaBr	1,288	6 h
Iodid	NaI	1,181	3 h
^a Andere Salze, die die erforderlichen Spezifikationen erfüllen, dürfen verwendet werden.			

6.5.4 Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Kalibrierlösungen

6.5.4.1 Allgemeines

In Abhängigkeit von den erwarteten Konzentrationen sind Einzel- oder Mischstandardlösungen mit Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Gehalten aus den Stammlösungen (6.5.3) herzustellen. Das folgende Beispiel beschreibt die Herstellung von Mischstandardlösungen.

Die Standardlösungen müssen in Polyethen- oder Glasbehältern gelagert werden.

6.5.4.2 Beispiel für eine Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Mischstandardlösung, jeweils $\rho = 10 \text{ mg/l}$.

Jeweils 1,0 ml der Stammlösungen (6.5.3) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit Wasser (6.2) bis zur Marke aufgefüllt.

Die Lösung ist bei $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$, in Polyethenbehältern gelagert, für eine Woche haltbar.

6.5.4.3 Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Kalibrierlösungen

Je nach erwarteten Konzentrationen in der Probe werden aus der Mischstandardlösung (6.5.4.2) z. B. fünf bis zehn Kalibrierlösungen, deren Konzentrationen so gleichmäßig wie möglich über den erwarteten Arbeitsbereich verteilt sind, hergestellt.

Für den Bereich z. B. von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l wird wie folgt vorgegangen:

In eine Reihe von 20-ml-Messkolben die folgenden Volumina:

100 μl , 200 μl , 300 μl , 400 μl , 500 μl , 600 μl , 700 μl , 800 μl , 900 μl und 1 000 μl der Mischstandardlösung (6.5.4.2) pipettieren und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

Die Anionenkonzentrationen in diesen Kalibrierlösungen betragen: 0,05 mg/l; 0,1 mg/l; 0,15 mg/l; 0,2 mg/l; 0,25 mg/l; 0,3 mg/l; 0,35 mg/l; 0,4 mg/l; 0,45 mg/l und 0,5 mg/l.

Die Lösungen müssen am Tag ihres Gebrauchs hergestellt werden.

ANMERKUNG Für die Beurteilung etwaiger chromatographischer Störungen durch koeluiierende Ionen sollten weitere Anionen, z. B. Nitrat, Sulfat, Phosphat, zur Kalibrierlösung zugegeben werden. Es ist sinnvoll, auch mögliche Koelutionen mit Iodat, Bromat, Nitrit, Sulfit, Chlorit und Chlorat zu prüfen.

6.5.5 Interner Standard

Als interner Standard dürfen z. B. Natriummethansulfonat- oder Phosphat-Lösungen verwendet werden. In 6.5.5.3 wird die Herstellung einer Natriummethansulfonat-Lösung als Beispiel für einen geeigneten internen Standard beschrieben.

6.5.5.1 Natriummethansulfonat, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$.

6.5.5.2 Natriummethansulfonat-Lösung, $\rho(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}) = 500 \text{ mg/l}$.

500 mg Natriummethansulfonat (6.5.5.1) in einem 1 000-ml-Messkolben in der Absorptionslösung (6.4.8) lösen und mit Absorptionslösung (6.4.8) bis zur Marke auffüllen.

6.5.5.3 Absorptionslösung mit internem Standard Natriummethansulfonat, $\rho(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}) = 1 \text{ mg/l}$.

2 ml der Natriummethansulfonat-Lösung (6.5.5.2) in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren und mit Absorptionslösung (6.4.8) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist, bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt, drei Monate haltbar.

6.5.6 Blindwertlösung für die Ionenchromatographie

Einen Messkolben, z. B. 100 ml, mit Wasser (6.2) füllen.

7 Geräte und Materialien

7.1 Allgemeines

Es sollte darauf geachtet werden, dass entsprechend dem Untersuchungsziel nur solche Materialien eingesetzt werden, die keinen signifikanten Beitrag zum Blindwert liefern (z. B. Verwendung von halogenfreien Materialien für z. B. Ventile, Schläuche usw.).

Übliches Laborgerät und insbesondere die folgenden Geräte.

7.2 Filtrationsgerät, z. B. mit einem Filtertrichter, Fassungsvermögen $V = 0,15 \text{ l}$, Filterdurchmesser 25 mm, Filtrationseinheit für Über- oder Unterdruckfiltration.

7.3 Polycarbonat-Membranfilter, z. B. Durchmesser 25 mm und Porenweite $0,45 \mu\text{m}$, oder gleichwertiges Filtermaterial.

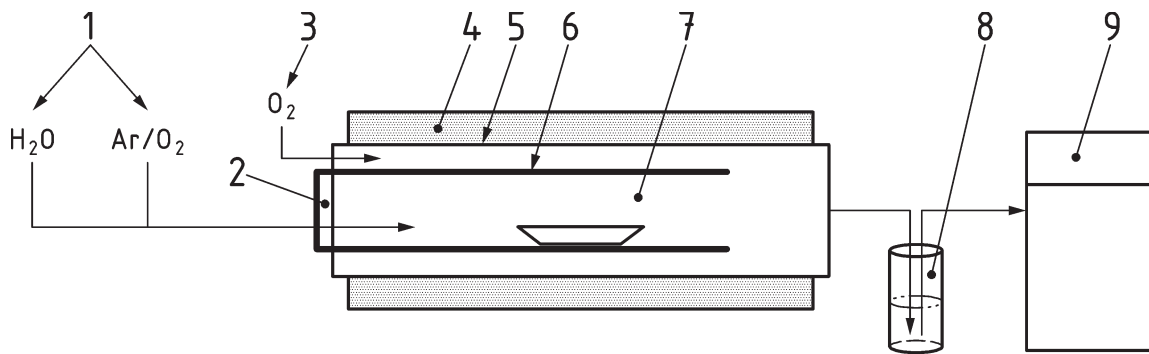
7.4 Gerät zur Anreicherung an Aktivkohle nach dem Säulenverfahren

Geeignete Pumpe, z. B. Kolbenpumpe mit Polypropylen-Schlauch, Einrichtung (z. B. automatischer Probenwechsler) für den homogenen Probentransfer, z. B. Magnetprüher, Adsorptionssäulen gepackt mit Aktivkohle, Innendurchmesser z. B. etwa 3 mm, Länge 40 mm bis 50 mm, vertikal in Serie angeordnet. Andere Säulendimensionen sind zulässig. Die Proben von oben auf die Säule geben und mit Überdruck durch die Säule fördern.

7.5 Keramikwatte oder Zellulosewatte oder anderes geeignetes Material, zur Fixierung der Aktivkohle in den Säulen.

7.6 Gerät für Verbrennung und Absorption

7.6.1 Verbrennungsapparatur, bestehend aus einem Ofen, aufheizbar auf 950°C oder höher, mit Verbrennungsrohr aus Quarzglas oder Keramik. Sowohl vertikal als auch horizontal angeordnete Verbrennungsröhre sind gebräuchlich. Für die Bestimmung des AOF ist ein Ofen mit einer Vorrichtung für die Hydropyrolyse erforderlich (Beispiel siehe Bild 1).



Legende

- | | |
|---|----------------------------|
| 1 Einlass Wasser, Verbrennungs- und Schutzgas | 6 inneres Verbrennungsrohr |
| 2 Probeneinlass | 7 Verbrennungsschiff |
| 3 Verbrennungsgaseinlass | 8 Absorptionsgefäß |
| 4 Ofen | 9 Ionenchromatograph |
| 5 äußeres Verbrennungsrohr | |

Bild 1 — Schematische Darstellung eines Geräts für die Verbrennung mit Hydropyrolyse und gekoppeltem Ionenchromatographen

ANMERKUNG Für spurenanalytische Untersuchungszwecke und zur Reduzierung von Kontaminationsrisiken, z. B. durch Umfüllen der Absorptionslösung oder Kontakt der Absorptionslösung mit der Laborluft, sollten die Befüllungen des Absorptionsgefäßes (7.6.3) und der Injektionsschleife (7.7.4) sowie das Spülen der gasführenden Leitungen zwischen Verbrennungsrohr (7.6.2) und Absorptionsgefäß (7.6.3) im geschlossenen System vorgenommen werden. Die Verbrennungsapparatur und der Ionenchromatograph sollten über ein Injektionsventil gekoppelt werden.

7.6.2 Verbrennungsschiff, z. B. Keramik- oder Quarzbehälter, geeignet für das Verbrennungsrohr.

7.6.3 Absorptionsgefäß, gefüllt mit einem geeigneten Volumen der Absorptionslösung (6.4.8).

Die Lösung darf nicht in den Ofen zurückschlagen.

Mögliche Volumenänderungen aus Spülvorgängen oder durch die Zuführung von Wasser bei Einsatz der Hydropyrolyse müssen berücksichtigt werden (z. B. automatisiertes oder manuelles Auffüllen auf ein bekanntes Volumen, Volumenkorrektur mittels Einrichtung zur Berücksichtigung der Volumenänderung, Berechnung der Volumenänderung, Verwendung einer Absorptionslösung mit internem Standard (z. B. 6.5.5), gravimetrische Erfassung der Absorptionslösungsmenge).

7.7 Ionenchromatographie-System, das die in 7.8 spezifizierten Qualitätsanforderungen, z. B. an die Peakauflösung, erfüllt. Es besteht in der Regel aus den folgenden Komponenten (siehe Beispiel in Bild 2).

ANMERKUNG Das Ionenchromatographie-System kann wahlweise für die Online-Kopplung mit der Absorptionseinheit eines CIC-Systems oder für den Offline-Betrieb eingesetzt werden.

7.7.1 Eluenten-Vorratsbehälter, gegebenenfalls mit Entgasungseinheit.

7.7.2 IC-Pumpe, einsetzbar für die isokratische Elution oder Gradiententechnik.

7.7.3 Probenaufgabesystem einschließlich eines Probeninjektionssystems mit Probenschleife für ein geeignetes Volumen (z. B. 0,1 ml bis 1 ml) oder automatischer Probengeber, wenn der Ionenchromatograph im Offline-Betrieb eingesetzt werden soll.

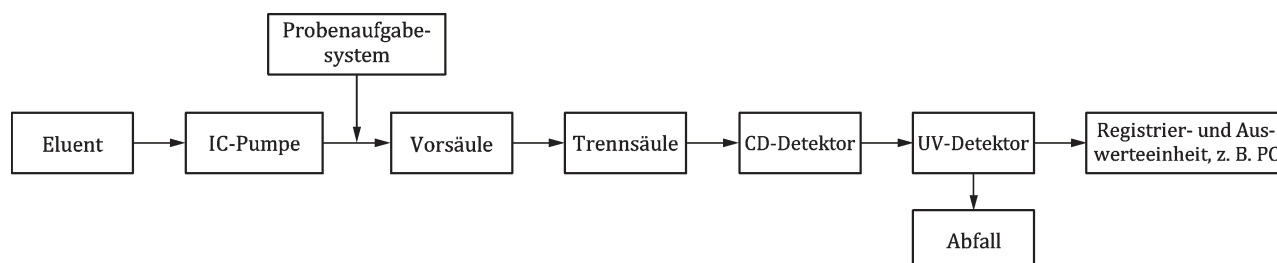
7.7.4 Trennsäule mit der erforderlichen Trennleistung (7.8).

7.7.5 Vorsäule, falls erforderlich (siehe Anmerkung zu 9.8.3).

ANMERKUNG Im Allgemeinen können zwei verschiedene Vorsäulen-Typen verwendet werden: solche, die das gleiche Material enthalten wie die Trennsäule, und solche, die mit einem nicht-funktionalisierten Harz gepackt sind.

7.7.6 Leitfähigkeitsdetektor mit Suppressoreinrichtung.

7.7.7 Registriereinheit (z. B. Computer mit Software für die Datenerfassung und Auswertung).

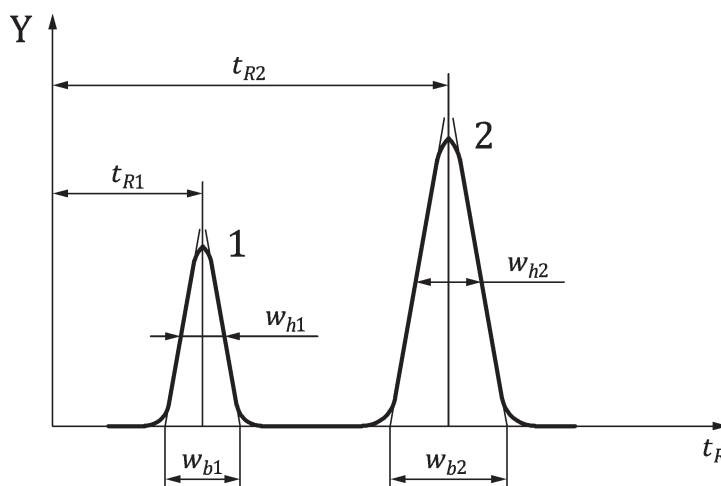


ANMERKUNG optionaler Detektor: UV-Detektor empfohlen für die Bestimmung von Bromid (Abschnitt C.6) und Iodid (Abschnitt D.6)

Bild 2 — Schematische Darstellung eines Ionenchromatographie-Systems

7.8 Qualitätsanforderungen an das Trennsystem

In Chromatogrammen von Proben und Standardlösungen darf die Peakauflösung R zwischen dem Peak des Analyt-Ions und dem nächstgelegenen Peak den Wert 1,3 nicht unterschreiten (siehe Bild 3). Die Berechnung erfolgt wahlweise nach Gleichung (1) oder Gleichung (2). Die Trennbedingungen sind entsprechend einzustellen.



Legende

- 1 Peak 1 des Peakpaares $R_{2,1}$
- 2 Peak 2 des Peakpaares $R_{2,1}$

Bild 3 — Graphische Darstellung der Parameter zur Berechnung der Peakauflösung R

Die Peakauflösung $R_{2,1}$ für das Peakpaar 2,1 nach Gleichung (1) oder Gleichung (2) berechnen:

$$R_{2,1} = 2 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{w_{b2} + w_{b1}} \quad (1)$$

$$R_{2,1} = 1,18 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{w_{h2} + w_{h1}} \quad (2)$$

Dabei ist

$R_{2,1}$ die Auflösung für das Peakpaar 2,1;

t_{R1} die Retentionszeit des ersten Peaks, in Sekunden (s);

t_{R2} die Retentionszeit des zweiten Peaks, in Sekunden (s);

w_{h1} die Peakbreite des ersten Peaks in halber Peakhöhe, in Sekunden (s);

w_{h2} die Peakbreite des zweiten Peaks in halber Peakhöhe, in Sekunden (s);

w_{b1} die Peakbreite des ersten Peaks auf der Zeitachse, in Sekunden (s);

w_{b2} die Peakbreite des zweiten Peaks auf der Zeitachse, in Sekunden (s).

ANMERKUNG 1 Die Parameter w_{b1} , w_{b2} sind die Basisbreiten für das gleichschenklige Dreieck über dem Gauß-Peak.

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieses Dokuments kann die Ermittlung der Peakauflösung R sowohl für die isokratische als auch für die Gradientenelution verwendet werden.

8 Probenahme und Probenvorbereitung

8.1 Allgemeines

Saubere, halogenkohlenwasserstofffreie Probenahmegerätschaften und Probenflaschen z. B. aus Glas, Polyethen oder Polypropen verwenden. Sicherstellen, dass Minder- oder Mehrbefunde durch Verlust und Verunreinigung vermieden werden.

Die Proben unter Berücksichtigung der besonderen Matrixeigenschaften entnehmen um sicherzustellen, dass Verluste der zu bestimmenden Analyten vermieden werden.

Proben für die AOF-Bestimmung werden in eine separate Flasche gefüllt. Proben für die AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung können in derselben Flasche genommen werden.

8.2 Probenahme für die AOF-Bestimmung

Probenflasche randvoll füllen.

8.3 Probenahme für die AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung

Probenflasche randvoll füllen, 2 ml Salpetersäure (6.3.1) je Liter Probe hinzufügen. Falls erforderlich, mindestens 8 h stehen lassen. Üblicherweise reicht die Menge zugesetzter Säure aus, um einen pH-Wert < 2 zu erreichen. Es kann erforderlich sein, mehr Salpetersäure (6.3.1) zuzugeben, um einen pH-Wert < 2 zu erreichen.

8.4 Weitere Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung

8.4.1 AOF-Bestimmung

Proben, die keine flüchtigen organischen Fluorverbindungen, z. B. Fluortelomeralkohole oder Perfluoralkan-carbonsäureamide, enthalten, dürfen bei $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ bis fünf Tage vor der Analyse aufbewahrt werden.

Proben mit flüchtigen organischen Fluorverbindungen, z. B. Fluortelomeralkoholen oder Perfluoralkancarbonsäureamiden, sollten innerhalb von 24 h nach der Probenahme analysiert werden. Eine höchstzulässige Lagerzeit wird nicht angegeben, da diese von den individuellen Umständen abhängt.

Vor Beginn der Untersuchung muss die Probe auf Raumtemperatur gebracht werden.

8.4.2 AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung

Proben mit flüchtigen organischen Halogenverbindungen, z. B. halogenierten Lösemitteln, sollten innerhalb von 24 h nach der Probenahme analysiert werden. Eine höchstzulässige Lagerzeit wird nicht angegeben, da diese von den individuellen Umständen abhängt.

Proben, die keine flüchtigen organischen Halogenverbindungen, z. B. halogenierte Lösemittel, enthalten, dürfen bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ bis fünf Tage vor der Analyse aufbewahrt werden. Im Fall der Anwesenheit lebender Zellen (siehe 4.1) muss die Probe frühestens 8 h nach der Probenahme analysiert werden.

Werden oxidierende Stoffe in der Probe vermutet, sind sofort nach der Probenahme bis zu 10 ml Natriumsulfit-Lösung (6.3.2.1) je Liter Probe zuzusetzen.

Um Proben auf die Anwesenheit von aktivem Chlor vor oder nach der Zugabe von Natriumsulfit-Lösung (6.3.2.1) zu prüfen, wie folgt vorgehen:

Iod-Stärketest durchführen, z. B. mit Iodstärkepapier (6.3.3) oder einige Milliliter der angesäuerten Probe in ein Reagenzglas geben, einige Kristalle Kaliumiodid (6.3.4) und anschließend einige Tropfen einer 1%igen Stärkelösung (6.3.5) hinzufügen. Eine blaue Färbung zeigt die Gegenwart von aktivem Chlor an. Andere Oxidationsmittel mit ausreichendem Oxidationspotential können die gleiche Reaktion ergeben.

Vor Beginn der Analyse muss die Probe auf Raumtemperatur gebracht werden.

9 Durchführung

9.1 Vortests

Die Kenntnis der DOC-Konzentration der Probe bzw. bei unfiltrierten Proben der TOC-Konzentration sowie die Kenntnis der Konzentration der Halogenid-Ionen (siehe Abschnitt A.9, Abschnitt B.9, Abschnitt C.9 oder Abschnitt D.9) in der Probe ist für die Durchführung des Verfahrens hilfreich.

Falls der DOC benötigt wird, diesen als Vorinformation aus früheren Proben der Entnahmestelle verwenden. Für Proben, die nicht filtriert werden, darf auch der TOC als Vorinformation genutzt werden.

ANMERKUNG 1 Zur Bestimmung von DOC und TOC siehe z. B. ISO 20236.

ANMERKUNG 2 Zur Bestimmung von Fluorid, Chlorid und Bromid siehe z. B. ISO 10304-1, von Iodid siehe z. B. ISO 10304-3.

9.2 Homogenisieren

Da ungelöste Probenbestandteile miterfasst werden sollen, die Probe in der Probenflasche durch Rühren oder Schütteln homogenisieren.

Starkes Schütteln oder Rühren der Probe kann zu Verlusten von flüchtigen adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen und somit zu Minderbefunden führen.

Falls die Probe nicht vollständig homogenisierbar ist, muss eine Probenfiltration erwogen werden. In diesen Fällen muss entschieden werden, ob der lösliche Analyt-Anteil und der an Feststoffen gebundene Analyt-Anteil der Probe getrennt bestimmt werden müssen. Wurde die Probe filtriert, im Analysenbericht angeben, dass das Ergebnis den gelösten und/oder ungelösten Analyt-Anteil enthält.

Zusammen mit der Analysenprobe den Blindwert bestimmen (9.6).

9.3 Konditionierung der Proben

9.3.1 Allgemeines

Wenn nur gelöste Analyt-Anteile erfasst werden sollen oder ungelöste Probenbestandteile die Säule verstopfen können, muss eine Filtration der Probe durch ein Filter der Porenweite 0,45 µm (7.2, 7.3) durchgeführt werden.

ANMERKUNG Je nach Beschaffenheit der Probe kann das Filter blockieren. In solchen Fällen kann eine fraktionierte Filtration hilfreich sein.

9.3.2 Analysenproben für die AOF-Bestimmung

100 ml der nach 9.2 homogenisierten Analysenprobe entnehmen und mit 0,5 ml neutraler Nitrat-Stammlösung (6.4.2.1) versetzen und nach 9.4 weiterbearbeiten. Es kann notwendig sein, die Probe vor der Analyse zu verdünnen. Dazu die Probe auf 100 ml mit Blindwertlösung (6.5.5) verdünnen, mit 0,5 ml neutraler Nitrat-Stammlösung (6.4.2.1) versetzen und nach 9.4 weiterbearbeiten. Den Verdünnungsfaktor (F_5) in Abschnitt 12 berücksichtigen. Falls eine Verdünnung notwendig ist, bei inhomogenen Proben nicht weniger als 5 ml Originalprobe verwenden. Ist der Verdünnungsfaktor größer 10, mindestens in zwei Schritten verdünnen.

9.3.3 Analysenproben für die AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmung

100 ml der nach 9.2 homogenisierten Analysenprobe entnehmen und mit 0,5 ml salpetersaurer Nitrat-Stammlösung (6.4.2.3) versetzen und nach 9.4 weiterbearbeiten. Es kann notwendig sein, die Probe vor der Analyse zu verdünnen. Dazu die verwendete Teilprobe auf 100 ml mit salpetersaurem Verdünnungswasser (6.4.6) verdünnen, um einen pH-Wert <2 beizubehalten, mit 0,5 ml salpetersaurer Nitrat-Stammlösung (6.4.2.3) versetzen und nach 9.4 weiterbearbeiten. Den Verdünnungsfaktor (F_5) in Abschnitt 12 berücksichtigen. Falls eine Verdünnung notwendig ist, bei inhomogenen Proben nicht weniger als 5 ml Originalprobe verwenden. Ist der Verdünnungsfaktor größer 10, mindestens in zwei Schritten verdünnen.

9.4 Adsorption an Aktivkohle

Für die Adsorption der Analysenprobe sind mindestens 50 mg Aktivkohle (6.4.1) zu verwenden.

Für die Adsorption sind 100 ml Analysenprobe zu verwenden.

100 ml der Analysenprobe (9.3.2 bzw. 9.3.3) homogen, inklusive der Partikel, mit einem Durchfluss von $(3 \pm 0,1)$ ml/min durch die hintereinander angeordneten Adsorptionssäulen (7.4) geben.

Nach 9.5 vorgehen, wenn bei der Anreicherung Störungen durch Feststoffanteile, die nicht erfasst werden können, oder durch gelöste Halogenide erwartet werden.

Analysen von Abwasserproben sowie von Proben mit hohem Anteil an Feststoffen müssen als Doppelbestimmungen durchgeführt werden, die auch in zwei unterschiedlichen Verdünnungen für den Nachweis der Vollständigkeit der Adsorption (10.3) ausgeführt werden können. In besonderen Fällen können mehr als zwei Parallelbestimmungen erforderlich sein.

9.4.1 Waschen der Aktivkohle für die AOF-Bestimmung

Die Säulen mit 25 ml neutraler Nitrat-Waschlösung (6.4.2.2) mit einem Durchfluss von $(3 \pm 0,1)$ ml/min spülen.

9.4.2 Waschen der Aktivkohle für die AOCl-, AOBr-, AOI-Bestimmung

Die Säulen mit 25 ml salpetersaurer Nitrat-Waschlösung (6.4.2.4) mit einem Durchfluss von $(3 \pm 0,1)$ ml/min spülen.

9.5 Weitere Vorgehensweise

Werden partikuläre Stoffe in die Bestimmung einbezogen, müssen die Feststoffe während des Anreicherns mit auf die Watte der ersten Säule überführt werden. Bei Proben mit hohen Partikelanteilen, z. B. bei ungereinigten Abwässern, kann das Vorschalten einer mit Keramikwatte oder Zellulosewatte (7.5) gestopften Säule das Zusetzen der mit Aktivkohle gepackten Säulen verhindern. Wird eine mit Keramikwatte oder Zellulosewatte gepackte Säule vorgeschaltet, muss die Watte ebenfalls verbrannt werden.

Soll bei filtrierten Proben der an Feststoffen gebundene Anteil an organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom oder Iod mitbestimmt werden, muss das Filter ebenfalls verbrannt werden.

ANMERKUNG 1 Bei Störungen der Anreicherung durch Feststoffanteile, die nicht nach 9.3.2 bzw. 9.3.3 behoben werden können, die Bearbeitung nach Anhang E prüfen.

ANMERKUNG 2 Wenn Störungen durch gelöste Halogenide und/oder Oxohalogenide erwartet werden, die Bearbeitung nach Anhang F prüfen.

9.6 Blindwertbestimmung

9.6.1 AOF-Blindwertbestimmung

100 ml Blindwertlösung (6.4.5) mit 0,5 ml neutraler Nitrat-Stammlösung (6.4.2.1) versetzen und in der gleichen Weise wie die Probe analysieren. Die Festlegung zum Gesamtblindwert ist in Anhang A genannt. Wird dieser Wert überschritten, die Adsorptionsschritte, die Verbrennung und die ionenchromatographische Bestimmung einzeln prüfen.

9.6.2 AOCl-, AOBr- und AOI-Blindwertbestimmung

100 ml salpetersaure Blindwertlösung (6.4.6) mit 0,5 ml salpetersaurer Nitrat-Stammlösung (6.4.2.3) versetzen und in der gleichen Weise wie die Probe analysieren. Festlegungen zum erlaubten Gesamtblindwert sind in Anhang B, Anhang C und Anhang D genannt. Wird dieser Wert überschritten, die Adsorptionsschritte, die Verbrennung und die ionenchromatographische Bestimmung einzeln prüfen.

9.7 Berücksichtigung der Matrixbeiträge zu AOF, AOCl, AOBr, AOI

AOF-, AOCl-, AOBr- oder AOI-Werte können durch die Gegenwart von anorganischen Halogeniden in der Probe entstehen. Enthält die Analysenprobe gleichzeitig Organohalogene in niedriger Konzentration und anorganische Halogenide in hoher Konzentration, können die Halogenide signifikant zum Ergebnis beitragen. Diese Beiträge können von der Matrix und der Halogenidkonzentration abhängig sein. Angaben zu Konzentrationen anorganischer Halogenide, ab denen mit signifikanten Beiträgen zum Ergebnis für den AOF, AOCl, AOBr oder AOI gerechnet werden kann, können nicht festgeschrieben werden. Diese können von verschiedenen Einflüssen, wie z. B. den Eigenschaften der Aktivkohle oder kontaminierter Laborluft abhängen. Anhang A, Anhang B, Anhang C und Anhang D geben Hinweise ab welchen Halogenid-Konzentrationen signifikante Beiträge zum Ergebnis für den AOF, AOCl, AOBr bzw. AOI gefunden wurden.

9.8 Betrieb des Ionenchromatographie-Systems

9.8.1 Allgemeines

Das Ionenchromatographie-System (7.7) nach Anweisungen des Herstellers in Betrieb nehmen. Der Eluent wird gefördert und es wird auf eine stabile Basislinie gewartet. Die Kalibrierung wird wie in 9.8.2 beschrieben durchgeführt. Die Absorptions- (6.4.8), Kalibrier- (6.4.4.3) und Blindwertlösungen (6.4.6) werden wie in 9.8.3 beschrieben gemessen.

9.8.2 Kalibrierung

Bei der Erstinbetriebnahme des Analysensystems und danach in regelmäßigen Abständen wird eine Kalibrierfunktion extern nach ISO 8466-1 oder ISO 8466-2 oder mit internem Standard für die Messung erstellt.

Die Kalibrierlösungen werden injiziert.

Die Peaks der einzelnen Anionen werden anhand des Abgleichs mit der Retentionszeit von Einzel-Ionen-Lösungen identifiziert, die aus den Kalibrierlösungen (6.5.4.3) hergestellt werden können.

ANMERKUNG Die Verwendung von Multi-Ionen-Lösungen (z. B. inklusive Nitrat, Nitrit) empfiehlt sich für die Beurteilung von möglichen Störungen der Analyt-Ionen-Signale im Chromatogramm.

Mit den erhaltenen Daten wird die Kalibrierfunktion berechnet.

9.8.3 Messungen

Nach dem Aufstellen der Kalibrierfunktion wird die Absorptionslösung aus 9.9 in den Chromatographen injiziert und die Peaks wie in 9.8.2 beschrieben identifiziert.

ANMERKUNG Der Einsatz einer Vorsäule dient dem Schutz der analytischen Trennsäule (7.7.6).

Liegt die Konzentration des Analyten außerhalb des Arbeitsbereiches des Gesamtverfahrens, muss die Probe neu nach 9.9 analysiert werden.

Liegt die Konzentration des Analyten oberhalb des Kalibrierbereichs, wird die Absorptionslösung verdünnt oder eine separate Kalibrierfunktion für den höheren Arbeitsbereich aufgestellt und erneut analysiert oder berechnet. Eine Alternative zu diesem Vorgehen stellt die Verdünnung der Analysenprobe (9.3.2 bzw. 9.3.3) dar. Liegt die Konzentration des Analyten in der Absorptionslösung unter dem Kalibrierbereich so wird, falls erforderlich, eine separate Kalibrierfunktion für den niedrigeren Arbeitsbereich aufgestellt und erneut analysiert oder berechnet. Alternativ kann, sofern gerätetechnisch möglich, ein variiertes Probenvolumen injiziert werden.

Sind Matrixstörungen zu erwarten, wird das Verfahren der Standardaddition angewendet, um das Ergebnis zu bestätigen (die Peaks werden durch Vergleich der Retentionszeiten der aufgestockten Probe mit denen der Originalprobe verifiziert).

Die Blindwertlösung für die Ionenchromatographie (6.5.6) wird in gleicher Weise untersucht.

9.8.4 Prüfen der Ionenchromatographie

Zur Prüfung der Kalibrierfunktion an jedem Betriebstag mindestens eine unabhängige Standardlösung (6.5.3) im Arbeitsbereich untersuchen. Die Wiederfindung muss zwischen 95 % und 105 % des nominalen Werts liegen.

Falls erforderlich, neu kalibrieren.

9.9 Verbrennung und Absorption

Jede Bestimmung besteht aus der Adsorption auf mindestens zwei hintereinander geschalteten Säulen, deren Aktivkohle verbrannt wird. Dabei werden die Verbrennungsgase für die nachfolgende Analyse in eine Absorptionslösung überführt.

Folgende Varianten sind möglich:

— gemeinsame Verbrennung und Absorption;

- getrennte Verbrennung und gemeinsame Absorption;
- getrennte Verbrennung und getrennte Absorption.

Falls erforderlich, müssen Proben, deren Feststoffanteile eine Blockade des Säulenkopfes verursachen, nach 9.5 geprüft werden.

ANMERKUNG Einige experimentelle Variablen, die maximal verwendbare Masse an Aktivkohle, das Analysenproben-volumen, die Ofenabmessungen, die Verweilzeit, die Verbrennungstemperatur, die Standzeit des Verbrennungsrohrs und die Einstellung des Gasflusses, sind geräteabhängig und können das Ergebnis beeinflussen.

9.10 Messung der Absorptionslösung

Die Absorptionslösung nach 9.8.3 chromatographieren.

10 Prüfung des Gesamtverfahrens

10.1 Erstprüfung

Eine Erstprüfung durchführen,

- wenn dieses Verfahren im Labor eingeführt wird;
- in regelmäßigen Abständen;
- wenn neues Personal für die Bestimmungen eingesetzt wird.

Die Erstprüfung wie folgt durchführen.

Drei Blindwertproben (6.4.5 bzw. 6.4.6) und mindestens fünf Kontrolllösungen (A.5.3 bzw. B.5.3, C.5.3 und D.5.3), deren Konzentrationen über den Arbeitsbereich verteilt sein sollen, analysieren. Die Messwerte mit den nominalen Analyt-Werten vergleichen (Wiederfindungsfunktion A.8.1, B.8.1, C.8.1, D.8.1). Parameterspezifische Ziele für die Wiederfindung sind in A.8.2 bzw. A.8.2, C.8.2 und D.8.2 definiert.

10.2 Nutzungstägliche Prüfung

Je nach zu untersuchendem Halogen das Gesamtverfahren nutzungstäglich durch Anreicherung und Verbrennung von mindestens einer Standardlösung nach Anhang A, Anhang B, Anhang C oder Anhang D prüfen.

10.3 Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption

Prüfverfahren zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption sind in Anhang G, Anhang H und Anhang I beschrieben, insbesondere, wenn Analysen von Abwasserproben sowie von Proben mit hohem Anteil an Feststoffen als Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden (9.4).

Anforderungen zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption sind in Anhang A, Anhang B, Anhang C und Anhang D definiert.

Zur Prüfung der Vollständigkeit der Adsorption sollte die Konzentrationen sämtlicher Halogenide ermittelt werden.

11 Auswahl der verwertbaren Analysenergebnisse

Aus dem Ergebnis der Verbrennung wird das AOF-, AOCl-, AOBr- bzw. AOI-Einzelergebnis ermittelt. Von den (mindestens zwei) Einzelergebnissen (nach 10.3) zu jeder Probe werden — gegebenenfalls nach Ausreißerbereinigung — der Mittelwert und die Spannweite errechnet.

Als Analysenergebnis gilt der Mittelwert der Einzelergebnisse, falls diese nicht zu stark streuen. Anforderungen sind in Anhang A, Anhang B, Anhang C und Anhang D definiert.

12 Berechnung

Anhand einer Kalibrierung mit externem Standard, entsprechend ISO 8466-1 oder DIN ISO 8466-2, mittels Peakflächen oder Peakhöhen, wird die Konzentration von Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$) in der Absorptionslösung bestimmt. Die Berechnung der Massenkonzentration X von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom oder Iod in der Probe in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$) erfolgt nach Gleichung (3). Hierfür muss das Endvolumen der Absorptionslösung bekannt sein.

$$X = \left(S_X \times \frac{V_{\text{AbsS}}}{V_{\text{AdsS}}} - B_X \times \frac{V_{\text{AbsB}}}{V_{\text{AdB}}} \right) \times F_S \quad (3)$$

Dabei ist

- X die Massenkonzentration an organisch gebundenem Halogen (mit $X = \text{AOF}, \text{AOCl}, \text{AOBr}, \text{AOI}$) in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$);
- S_X die entsprechend ISO 8466-1 oder ISO 8466-2 berechnete Halogenidkonzentration in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$) der Absorptionslösung der Probe;
- V_{AbsS} das Endvolumen der Absorptionslösung für die Probe in Liter (l);
- V_{AdsS} das Volumen der Analysenprobe nach 9.3.2 oder 9.3.3, aus der adsorbiert wurde: immer 0,1 l;
- B_X die entsprechend ISO 8466-1 oder DIN ISO 8466-2 berechnete Halogenidkonzentration in Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$) der Absorptionslösung der Blindwertprobe;
- V_{AbsB} das Endvolumen der Absorptionslösung für den Blindwert in Liter (l);
- V_{AngB} das Volumen der Blindwertprobe nach 9.6.1 oder 9.6.2, aus der adsorbiert wurde: immer 0,1 l;
- F_S der angewandte Verdünnungsfaktor der Probe.

ANMERKUNG Die Erfassung des Endvolumens der Absorptionslösung kann auf verschiedene Weise realisiert werden, z. B. durch Addition aller separat bestimmten Volumina (Vorlagevolumen, Volumen des bei der Hydropyrolyse und bei Spülvorgängen zugesetzten Wassers) oder durch Auffüllen auf ein definiertes Endvolumen.

Bei getrennter Verbrennung und getrennter Absorption muss die Summe der Ergebnisse der einzelnen Verbrennungen gebildet werden. Die Blindwerte müssen für jede der Adsorptionssäulen einzeln ermittelt und berücksichtigt werden.

Bei dem Verfahren mit internem Standard (I) werden V_{AbsS} und V_{AbsB} nach Gleichung (4) und Gleichung (5) berechnet. Dabei wird die Signalfläche des internen Standards in einer separaten Kalibrationsmessung bestimmt. Hierfür muss ein definiertes und bei den späteren Messungen gleichbleibendes Volumen der Absorptionslösung (V_{Absp}) im Absorptionsgefäß vorgelegt werden. Die Peakfläche $A_{\text{I,cal}}$ wird ohne vorherige Verbrennung mit demselben Injektionsvolumen wie die folgenden Verbrennungsmessungen ionenchromatographisch bestimmt. Das Verhältnis von $A_{\text{I,CAL}}$ zu der Signalfläche des internen Standards in der Blindwertbestimmung ($A_{\text{I,B}}$) oder der Probenbestimmung ($A_{\text{I,S}}$) ergibt den Verdünnungsfaktor, mit dem das finale Volumen ($A_{\text{I,S}}$) nach der Verbrennung berechnet wird.

$$V_{\text{AbsS}} = \frac{A_{\text{I,cal}}}{A_{\text{I,S}}} \times V_{\text{Absp}} \quad (4)$$

$$V_{\text{AbsB}} = \frac{A_{\text{I,cal}}}{A_{\text{I,B}}} \times V_{\text{Absp}} \quad (5)$$

Dabei ist

- $A_{I, cal}$ die Fläche des Signals des internen Standards bei der Kalibrierung;
 $A_{I, S}$ die Fläche des Signals des internen Standards nach der Verbrennung der Probe;
 I der zur Volumenkorrektur verwendete interne Standard in der Absorptionslösung;
 $A_{I, B}$ die Fläche des Signals des internen Standards nach der Verbrennung der Blindwertprobe;
 V_{Absp} das Volumen der anfänglich in das Absorptionsgefäß gegebenen Absorptionslösung.

13 Angabe der Ergebnisse

Die bei der Anwendung dieses Dokuments erhaltenen Analyseergebnisse sind mit einer Messunsicherheit behaftet. Diese müssen bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse werden in Mikrogramm je Liter, $\mu\text{g/l}$, oder Milligramm je Liter, mg/l , mit höchstens zwei signifikanten Stellen angegeben.

BEISPIEL

- AOF 3,2 $\mu\text{g/l}$;
AOCl 22 $\mu\text{g/l}$;
AOCl $1,5 \times 10^2 \mu\text{g/l}$;
AOCl 0,15 mg/l .

14 Analysenbericht

Der Analysenbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- Angabe des verwendeten Verfahrens mit einer Verweisung auf dieses Dokument, d. h., z. B. ISO/WD 18127:2022;
- Identität der Probe;
- Angabe der Ergebnisse nach Abschnitt 13;
- Beschreibung der Probenvorbehandlung, falls relevant;
- jede Abweichung von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflusst haben können;
- Datum der Analyse.

Anhang A (normativ)

Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF)

A.1 Anwendungsbereich

Dieser Anhang legt ein Verfahren zur Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors fest. Die Anforderungen von Abschnitt 1 bis Abschnitt 14 gelten unverändert fort.

A.2 Normative Verweisungen

Siehe Abschnitt 2.

A.3 Störungen

Siehe Abschnitt 4 und Folgendes.

AOF-Werte können durch die Gegenwart von Fluoriden entstehen. Falls erforderlich, sind Fluoride mit einem geeigneten Verfahren (z. B. ISO 10304-1) zu bestimmen.

Ab etwa 1 mg/l Fluorid wurden signifikante Beiträge zum AOF-Ergebnis beobachtet. Dieser Beitrag kann unter Berücksichtigung der Berichtsbestimmungsgrenze durch Verdünnen der Probe verringert werden.

ANMERKUNG Alternativ kann die Bearbeitung nach Anhang F geprüft werden.

A.4 Kurzbeschreibung

Siehe Abschnitt 5.

A.5 Reagenzien

Siehe Abschnitt 6 und Folgendes.

A.5.1 4-Fluorbenzoesäure, $C_7H_5FO_2$, Reinheit 99 %.

A.5.2 AOF-Standardlösungen

A.5.2.1 4-Fluorbenzoesäure-Stammlösung, $\rho(\text{AOF}) = 200 \text{ mg/l}$.

In einem 100-ml-Messkolben 148,98 mg 4-Fluorbenzoesäure (A.5.1) in etwa 50 ml Ethanol (6.4.3) lösen und mit Ethanol (6.4.3) bis zur Marke auffüllen.

Aus Sicherheitsgründen ist es empfehlenswert, handelsübliche Lösungen zu verwenden, sofern erhältlich.

Die Stammlösung ist, bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt, sechs Monate haltbar.

A.5.2.2 4-Fluorbenzoesäure-Arbeitslösung, $\rho(\text{AOF}) = 1 \text{ mg/l}$.

In einen 1 000-ml-Messkolben etwa 500 ml Ethanol (6.4.3) vorlegen, 5 ml 4-Fluorbenzoesäure-Stammlösung (A.5.2.1) pipettieren und mit Wasser (6.2) bis zur Marke auffüllen.

Die Arbeitslösung ist, bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt, drei Monate haltbar.

A.5.3 AOF-Kontrolllösungen für die Prüfung über das Gesamtverfahren nach Abschnitt 10

In fünf 1 000-ml-Messkolben z. B. 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml der Arbeitslösung (A.5.2.2) pipettieren, 5 ml neutrale Nitrat-Stammlösung (6.4.2.1) zugeben und mit Wasser (6.2) jeweils bis zur Marke auffüllen.

Die AOF-Massenkonzentrationen dieser Lösungen betragen 5 µg/l, 10 µg/l, 25 µg/l, 50 µg/l und 100 µg/l.

Die Konzentrationen dieser Lösungen sollten so gewählt werden, dass der gesamte Arbeitsbereich abgedeckt wird.

Die Kontrolllösungen nutzungstäglich frisch ansetzen.

A.6 Geräte und Materialien

Siehe Abschnitt 7.

A.7 Probenahme und Probenvorbereitung

Siehe Abschnitt 8.

A.8 Durchführung

Siehe Abschnitt 9 und Folgendes.

A.8.1 Erstprüfung

Das Ergebnis der Erstprüfung (10.1) ist akzeptabel, wenn der Korrelationskoeffizient $R \geq 0,99$ ist und die Steigung der Wiederfindungsfunktion sich im Bereich 0,9 bis 1,1 befindet. Zusätzlich dürfen die Daten graphisch ausgewertet werden, wodurch Ausreißer erkannt werden.

A.8.2 Nutzungstägliche Prüfung des Gesamtverfahrens

Das Gesamtverfahren nutzungstäglich durch Anreicherung und Verbrennung einer AOF-Kontrolllösung (A.5.3) mit einer Konzentration, die dem Konzentrationsbereich der zu bearbeitenden Proben entspricht, prüfen.

Der so gemessene AOF-Wert und der theoretische Wert dürfen sich unterhalb von 20 µg/l um maximal 2 µg/l und sonst um maximal 10 % unterscheiden.

Die Eignung einer Aktivkohlecharge muss anhand der Wiederfindungen des organisch gebundenen Fluors aus der Modellschubstanz 4-Fluorbenzoesäure (A.5.1) und des Blindwerts über das Gesamtverfahren geprüft werden.

A.8.3 Blindwertbestimmung

Den Blindwert nach 9.6.1 bestimmen.

ANMERKUNG In der Praxis werden AOF-Blindwerte im Bereich von 1 µg/l erreicht.

A.9 Messung der Absorptionslösung

Siehe 9.10 und Folgendes.

Der Einfluss von Fluorid auf den AOF-Wert muss nach 9.8.3 geprüft werden.

Fluorid-Gehalte, die einen AOF-Beitrag < 10 % oder < 2 µg/l (je nachdem, welcher Wert größer ist) zum AOF liefern, werden akzeptiert. Anderenfalls muss der Matrixbeitrag berücksichtigt werden 9.8.3.