

DIN ISO 15923-1

ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2012-03-01

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung der Ionen mittels Einzelanalysensystem und
spektrometrischer Detektion –
Teil 1: Ammonium, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat, Silikat und
Sulfat (ISO/DIS 15923-1:2011)**

Water quality –

Determination of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection –
Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate
(ISO/DIS 15923-1:2011)

Qualité de l'eau –

Détermination des ions par un système d'analyse discrète et détection
spectrophotométrique –

Partie 1: Ammonium, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate et sulfate
(ISO/DIS 15923-1:2011)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2011-12-19 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 oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter
www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de, sofern dort wiedergegeben;
- 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 relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 33 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Nationales Vorwort	4
Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	6
Einleitung.....	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Grundlage des Verfahrens	8
4 Störungen	9
5 Reagenzien	9
6 Geräte.....	9
7 Probenahme und Probenvorbereitung.....	10
8 Kalibrierung.....	10
8.1 Kalibrierfunktion	10
8.2 Prüfung der Kalibrierung	10
9 Durchführung	10
10 Berechnung	11
11 Angabe der Ergebnisse.....	11
12 Analysenbericht	11
Anhang A (normativ) Korrektur bei Eigenfärbung.....	12
A.1 Allgemeines	12
A.2 Blindwert der Probe korrigieren	12
A.3 Kompensationslösung verwenden	12
Anhang B (normativ) Bestimmung von Ammonium	13
B.1 Grundlage des Verfahrens	13
B.2 Störungen	13
B.3 Reagenzien	13
B.4 Durchführung	14
Anhang C (normativ) Bestimmung der Summe von Nitrat und Nitrit mit der Hydrazin-Verfahren.....	15
C.1 Grundlage des Verfahrens	15
C.2 Störungen	15
C.3 Reagenzien	15
C.4 Durchführung	17
Anhang D (normativ) Bestimmung von Nitrit.....	18
D.1 Grundlage des Verfahrens	18
D.2 Störungen	18
D.3 Reagenzien	18
D.4 Durchführung	19
Anhang E (normativ) Bestimmung von Chlorid mittels Thiocyanat-Verfahren	20
E.1 Grundlage des Verfahrens	20
E.2 Störungen	20
E.3 Reagenzien	20
E.4 Durchführung	21
Anhang F (normativ) Bestimmung von Orthophosphat.....	22
F.1 Prinzip	22
F.2 Störungen	22

F.3	Reagenzien	22
F.4	Durchführung	23
Anhang G (normativ) Bestimmung von Sulfat mit dem Trübungsmessverfahren		25
G.1	Grundlage des Verfahrens	25
G.2	Störungen	25
G.3	Reagenzien	25
G.4	Durchführung	25
Anhang H (normativ) Bestimmung von Silikat		27
H.1	Grundlage des Verfahrens	27
H.2	Störungen	27
H.3	Reagenzien	27
H.4	Durchführung	28
Anhang I (informativ) Laborinterne Verfahrenskennndaten		29
Anhang J (informativ) Verfahrenskennndaten des Ringversuchs		31
Literaturhinweise		33

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird. Für Deutschland war der NA 119-01-03-01-23 AK „Einzelanalysensysteme“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) an der Bearbeitung beteiligt.

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

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung von Ionen mittels Einzelanalysensystem und spektrometrischer Detektion — Teil 1: Ammonium, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat, Silikat und Sulfat

Verfahren DIN ISO 15923-1

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5663	siehe DIN EN 25663
ISO/DIS 5667-3	siehe E DIN EN ISO 5667-3
ISO 6777	siehe DIN EN 26777
ISO 6878	siehe DIN EN ISO 6878
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 8466-2	siehe DIN ISO 8466-2
ISO 13395	siehe DIN EN ISO 13395
ISO 15682	siehe DIN EN ISO 15682

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 § 57, Absatz 1, Nummer 1 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 Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415).

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe 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 X xx zugeordnet.

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

Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51:1986-05, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN EN 25663, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs — Verfahren nach Aufschluß mit Selen*

DIN EN 26777, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Nitrit — Spektrometrisches Verfahren*

DIN EN ISO 6878, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Phosphor — Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat*

E DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (ISO/DIS 5667-3)*

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

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

DIN EN ISO 13395, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion*

DIN EN ISO 15682, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FIA) und photometrischer oder potentiometrischer Detektion*

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der Ionen mittels Einzelanalysensystem und spektrometrischer Detektion — Teil 1: Ammonium, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat, Silikat und Sulfat

Einleitung

Mit einem Einzelanalysensystem können viele photometrische Bestimmungen automatisiert werden. Mit einem einzigen Gerät kann eine große Anzahl an verschiedenen Parametern bestimmt werden und für jede Probe können die zu bestimmenden Parameter festgelegt werden. Das Arbeiten mit geringen Volumina erfordert weniger Probenmaterial und Reagenzien.

Proben, die oberhalb des üblichen Messbereiches liegen, können entweder automatisch verdünnt oder in Wiederholung mit einem anderen Messbereich gemessen werden.

Diese Internationale Norm beschreibt Verfahren zur automatischen Durchführung der spektral-photometrischen Bestimmungen von Ammonium, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Silikat und einem Trübungsmessverfahren zur Bestimmung von Sulfat mit einem Einzelanalysensystem. Das Anwendungsgebiet ist Wasser (Grund-, Trink-, Oberflächen- und Abwasser, Eluate und Kesselwasser).

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt Verfahren zur automatischen Durchführung von spektral-photometrischen Analysen und Trübungsmessungen mit einem Einzelanalysensystem zur Bestimmung von Ammonium, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat, Silikat und Sulfat. Der Anwendungsbereich umfasst Grund-, Trink-, Oberflächen- und Abwasser, Eluate und Kesselwasser.

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

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 Grundlage des Verfahrens

Ein Einzelanalysensystem ist ein automatisches System für spektralphotometrische Bestimmungen und Trübungsmessungen, das sich aus den folgenden Komponenten zusammensetzt:

- ein Probenbehälter, mit oder ohne Kühlung;
- ein Reagenzienbehälter, mit oder ohne Kühlung;
- eine oder mehrere Dosiereinheiten (Dispenser);
- Instrumente zum Mischen der Lösungen, z. B. mit einem Mixer oder durch wiederholte Anwendung der Dosiereinheit;
- eine Spülapparatur zur Reinigung der Dosiereinheit, der Reaktionsgefäße, der Küvetten und des Mixers, falls verwendet;
- ein Inkubator mit Temperaturregelung; eine häufig verwendete Temperatur liegt bei 37 °C;
- ein UV-VIS-Spektrometer, geeignet für einen Wellenlängenbereich zwischen 340 nm und 880 nm;
- eine Einheit zur Steuerung und Datenverarbeitung.

Die Farbreaktionen finden in Reaktionszellen statt, welche die Küvetten in dem Inkubator sein können. Für jede Bestimmung wird eine separate Reaktionszelle verwendet. Vorgegebene Volumina der Proben und der Reagenzien werden in die Zellen pipettiert und gemischt.

Nach Ablauf der Inkubationszeit wird die Extinktion der Lösung bei der Wellenlänge gemessen, die für die Bestimmung geeignet ist. Dies geschieht, indem die Küvetten durch das Photometer geschoben werden oder indem die Messlösung von den Reaktionszellen zu einem Photometer mit einer Durchflussszelle überführt wird.

4 Störungen

Partikel in der Probe können den Flüssigkeitstransport behindern und werden die photometrische Bestimmung stören. Die Filtration aller Proben über einen 0,45 µm Membranfilter wird empfohlen, außer bei der Bestimmung des Gesamtphosphats, siehe Anhang F.

Eine Eigenfärbung oder Trübung der Probe stören die Analyse. Zur Vermeidung dieser Störungen siehe Anhang A. Typische Störungen werden zusammen mit den Verfahren in den Anhängen B bis H genannt.

ANMERKUNG Störungen durch Eigenfärbung müssen durch die Messung der Extinktion der Probe vor der Zugabe des Farbreagenzes (Blindwertkorrektur der Probe) oder durch die Herstellung einer Kompensationslösung (Messlösung ohne das Farbreagenz) kompensiert werden. Für weitere Details siehe Anhang A. Eine zuverlässige Prozedur zur Korrektur der Trübung kann nicht gegeben werden. Das Lambert-Beersche-Gesetz ist nicht auf trübe Lösungen anwendbar. Darüber hinaus werden viele Farbreagenzien und gefärbte Komplexe an Partikeln adsorbiert. In vielen Fällen können Störungen durch Partikel verhindert werden, indem die Proben sorgfältig filtriert, zentrifugiert oder dialysiert werden.

5 Reagenzien

Nur Reagenzien mit dem Reinheitsgrad zur „Analyse“ verwenden.

Nur Wasser der Qualität 1 nach DIN ISO 3696 verwenden.

Alle als Feststoff vorliegende Reagenzien für mindestens 1 h bei $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ trocknen, vorausgesetzt sie sind thermisch stabil. Die getrockneten Feststoffe vor dem Einwiegen in einem Exsikkator aufbewahren.

Die in den Anhängen B bis H angegebenen Reagenzienvolumina können angepasst werden, um lokalen Anforderungen oder abweichenden instrumentellen Spezifikationen zu entsprechen.

Alternativ kommerziell erhältliche Stammlösungen der erforderlichen Qualität verwenden.

Eine Blindwertlösung gemäß den Anhängen B bis H herstellen.

6 Geräte

6.1 Einzelanalysensystem, im Allgemeinen aus den folgenden Komponenten bestehend

6.1.1 Probeninjektionssystem, für den automatischen oder manuellen Betrieb.

6.1.2 Probenbehälter.

6.1.3 Reagenzienbehälter, mit oder ohne Kühlung.

6.1.4 Inkubator mit Temperatursteuering, in der Lage eine konstante Temperatur von z. B. 37°C einzuhalten.

6.1.5 UV/VIS-Detektor, z. B. Spektralphotometer, geeignet für einen Wellenlängenbereich zwischen 340 nm und 880 nm.

6.1.6 Steuerungs- und Datenverarbeitungseinheit

6.1.7 Aufzeichnungsgerät, z. B. PC mit Software zur Datenaufnahme und –auswertung.

7 Probenahme und Probenvorbereitung

Für die Probenahme saubere Gefäße verwenden.

Eine Trübung oder Partikel stört die spektralphotometrische Detektion. Proben durch Absetzen oder Zentrifugation klären oder durch eine 0,45 µm Membran filtrieren. Proben zur Bestimmung des Gesamtphosphats nicht filtrieren. Bezug zu Anhang F.

Die Probe entsprechend den Anhängen B bis H oder, wenn in dem betreffenden Anhang keine spezifische Anleitung vorgegeben ist, entsprechend ISO 5667-3 vorbereiten und lagern.

Die Blindwertlösung in der gleichen Weise wie die Probe behandeln.

8 Kalibrierung

8.1 Kalibrierfunktion

Bei der ersten Validierung des Analysensystems und danach in Intervallen eine Kalibrierfunktion für das Gerät (siehe ISO 8466-1 oder ISO 8466-2) wie folgt erstellen:

Eine geeignete Anzahl an Kalibrierlösungen für den jeweiligen Parameter und eine Nullwert-Lösung herstellen wie in den Anhängen B bis H beschrieben.

Die Kalibrierlösungen nach Abschnitt 9 und den Anleitungen des Geräteherstellers analysieren.

Die Gültigkeit der erhaltenen Daten bestätigen, die zur Berechnung der Regressionsgeraden, wie in ISO 8466-1 oder ISO 8466-2 beschrieben, verwendet werden.

Nachweisen, dass die erstellte Kalibrierfunktion weiter gültig ist, und eine Kontrollstandard-Lösung mindestens jede 20. Probe oder bei weniger als 20 Proben am Ende der Messserie analysieren. Rekalibrieren, falls erforderlich.

8.2 Prüfung der Kalibrierung

Wenn die Kalibrierfunktion nicht täglich erstellt wird, zu Beginn die Gültigkeit der Kalibrierung prüfen, indem nach der Inbetriebnahme zwei Kontrollstandardlösungen aus dem unteren und oberen Drittel des kalibrierten Arbeitsbereiches (siehe Abschnitt 9) analysiert werden.

Die weitere Gültigkeit der erstellten Kalibrierfunktion nachweisen und eine Kontrollstandard-Lösung mindestens alle 20 Proben oder bei weniger als 20 Proben am Ende der Messserie analysieren. Rekalibrieren, falls erforderlich.

9 Durchführung

Das Einzelanalysensystem nach den Angaben des Geräteherstellers in Betrieb nehmen.

Das System nach Abschnitt 8 und den Angaben des Geräteherstellers kalibrieren.

Die Proben nach Abschnitt 7 vorbereiten. Eine gleich bleibende Inkubationstemperatur und -zeit ist unerlässlich für die Stabilität der Extinktionsmessungen. Anleitungen für empfohlene Inkubationstemperaturen und -zeiten siehe Anhänge B bis H.

Die Extinktion der Proben entsprechend den in den Anhängen B bis H genannten Bedingungen und entsprechend den Angaben der Gerätehersteller messen. Den Blindwert entsprechend Anhang A und den Angaben der Gerätehersteller messen.

Wenn die Extinktion der Probe die der höchsten Kalibrierlösung überschreitet, die Probe mit einem geeigneten Faktor verdünnen, damit die Probe im kalibrierten Bereich liegt, und die Analyse wiederholen.

Falls erforderlich, die Eigenabsorptionen der Proben als Blindwert korrigieren (siehe Anhang A).