

**Bestimmung von ausgewählten Elementen in Wässern mittels Graphitrohr-AAS**

**1 Arbeitsgrundlagen**

- DIN EN ISO 5667-3; Wasserbeschaffenheit, Probenahme, Teil 3:  
Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (April 1996)
- DIN 38 402 - A 30; Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- DIN 38 402 - A 51; Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986)
- DIN 38 405 - D 23-1; Bestimmung von Selen mittels Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (Oktober 1994)
- E DIN 38 405 - D 32-1; Bestimmung von Antimon mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik (Entwurf September 1997)
- DIN 38 406 - E 6-2; Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (Juli 1998)
- DIN 38 406 - E 7-2; Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (September 1991)
- DIN EN 1233, Abschnitt 4; Bestimmung von Chrom mittels Atomabsorptionsspektrometrie nach elektrothermischer Anregung (August 1996)
- DIN 38 406 - E 11-2; Bestimmung von Nickel durch Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (September 1991)
- DIN 38 406 - E 18; Bestimmung des gelösten Silbers durch Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (Mai 1990)
- DIN EN ISO 5961, Abschnitt 3; Bestimmung von Cadmium durch elektrothermische Atomisierung (Mai 1995)
- DIN 38 406 - E 24-2; Bestimmung von Cobalt durch Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (März 1993)
- DIN 38 406 - E 25-2; Bestimmung von Aluminium mittels Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (Juni 1995)
- DIN 38 406 - E 26; Bestimmung von Thallium mittels Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (Juli 1997)
- AQS-Merkblätter  
für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung  
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)  
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 8

**2 Zweck**

Dieses Merkblatt regelt die "Analytische Qualitätssicherung" (AQS) bei der Bestimmung von ausgewählten Elementen mittels Graphitrohr-AAS. Es beinhaltet Hinweise zu den genannten Normen und zur praktischen Durchführung.

### 3 Gerätschaften und deren Reinigung

Als geeignete Materialien für die Probenahmegerätschaften und Probenflaschen haben sich je nach Aufgabenstellung bewährt: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluoralkoxy (PFA) und Quarzglas.

Es ist darauf zu achten, dass die eingesetzten Gefäße eine glatte, geschlossene Oberfläche (keine Kratzer) aufweisen. Ebenso sind Flaschen mit Schraubverschlüssen solchen mit Schlifflüssen vorzuziehen. Außerdem ist bei Probenkonzentrationen im unteren Anwendungsbereich der jeweiligen Methoden auf Kontaminationen durch Verschleppungen zu achten.

Der Einsatz von Laborspülmaschinen dient der Vorreinigung. Eine spezifische Reinigung unmittelbar vor dem Gebrauch hat in jedem Fall zu erfolgen.

Die Reinigung der Probenahmegefäße und Probenflaschen erfolgt nach der DIN EN ISO 5667-3 - A 21, Pkt. 3.2.3.1.

Alternativ dazu ist folgende Reinigung möglich:

- Gefäße gefüllt mit 10 %iger Salpetersäure von p.A.-Qualität über Nacht stehen lassen, anschließend mit Reinstwasser ausspülen,
- für weitergehende Anforderungen die Gerätschaften ausdämpfen, ggf. nach dem Prinzip der Subboiling-Technik vorgehen (vergl. Anhang 2 zum AQS-Merkblatt P-3/4).

Grundsätzlich sind für die verschiedenen Matrices (z.B. Grundwasser, Abwasser, Schlamm) separate Flaschensätze zu verwenden. Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen ist es sinnvoll, jeder Messstelle einen Flaschensatz zuzuordnen.

### 4 Probenahme und Konservierung

Die Probenahme [1] ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix durchzuführen. Es ist darauf zu achten, dass keine Verluste durch Sorption an Gefäßwänden bzw. keine Mehrbefunde durch Herauslösen aus den Probenahmegerätschaften auftreten. Daher sind Probenahmegeräte und Probenflaschen zu verwenden, deren Blindwerte stichprobenartig überprüft werden. Die Ergebnisse der Prüfungen sind zu dokumentieren.

Um mögliche Kontaminationen während der Probenahme und des Transportes festzustellen, ist in begründeten Fällen eine Feldblindprobe zu nehmen und zu vermessen. Dazu wird Reinstwasser aus dem Labor, dessen Blindwert geprüft wurde, vor Ort wie eine natürliche Probe behandelt und allen Verfahrensschritten unterworfen. Transport, Lagerung und Messung erfolgen gemeinsam mit den gleichzeitig entnommenen Proben.

Die Proben werden gemäß den Normen konserviert, indem sie mit 65%iger hochreiner Salpetersäure (z.B. suprapur), auf einen pH-Wert < 2 eingestellt werden. Dazu sind in der Regel 5 bis 10 ml Salpetersäure pro Liter Probe erforderlich, gegebenenfalls ist die Säuremenge zu erhöhen.

**Anmerkung 1:** *Für die Bestimmung von Antimon muss die Probe abweichend von den anderen Elementen zur Konservierung auf einen pH-Wert < 1 eingestellt werden.*

So konservierte Proben sind mindestens einen Monat haltbar.

### 5 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung erfolgt gemäß den Angaben der Normen. Gekühlte Proben müssen vor der Bearbeitung auf Raumtemperatur gebracht werden.

Eine Aliquotierung erfolgt nach DIN 38 402 - A 30.

Um eine Kontamination der Originalprobe zu verhindern, wird für Verdünnungen (Blindwert des Verdünnungswassers prüfen!), Standardadditionen etc. ein Teil der homogenisierten Probe ohne Hilfsmittel in ein Gefäß überführt und aus diesem das entsprechende Aliquot mittels einer Pipette entnommen. Diese Vorge-

hensweise ist nicht geeignet für Proben, die während der Überführung inhomogen werden. Gestattet die Art der Probe keine Aliquotierung, so ist die Gesamtprobe aufzuschließen.

Zum Aufschluss werden üblicherweise nachstehende Verfahren eingesetzt:

- offener Aufschluss (konventionelle Erwärmung oder mikrowellenangeregt),
- geschlossener Aufschluss - Druckaufschluss (Autoklav, Mikrowelle).

Zum Einsatz kommt ein Salpetersäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch. Für Thallium wird Schwefelsäure in Verbindung mit Wasserstoffperoxid als Aufschlussmittel verwandt.

**Anmerkung 2:** *In einigen Fällen können bei der Silberbestimmung nach einem Salpetersäure-Wasserstoffperoxid-Aufschluß Minderbefunde auftreten. Hier sollte ein zum Thallium analoger Aufschluss mit Schwefelsäure zum Einsatz kommen.*

## 6 Durchführung

Folgende allgemeine Hinweise zur Ausführung der Messungen und zu Störungen sollen beachtet werden [2]:

In der Regel sind querbeheizte Öfen den längsbeheizten vorzuziehen. In der Mehrheit der Fälle ist die Zeeman-Untergrundkompensation günstiger als andere Untergrundkompensationsarten. Von wenigen Sonderfällen abgesehen, ist die Plattformtechnik der Wandatomisierung vorzuziehen.

Die Temperatur-Zeit-Programme müssen für die einzelnen Elemente matrixabhängig und gerätespezifisch optimiert werden.

Um Matrixeffekte zu minimieren, ist der Einsatz von Matrixmodifiern sehr häufig erforderlich. Bei der Auswahl und der eingesetzten Menge sind die Angaben in den zugrundeliegenden Normen (soweit Angaben gemacht werden) und die Hinweise der Gerätehersteller zu beachten. Im Einzelfall muss bei der Erarbeitung der jeweiligen Verfahrensvorschrift Art und Menge des verwendeten Modifiers an die Aufgabenstellung angepasst werden. Eine Übersicht zu häufig verwendeten Modifiern liefert Tabelle 1.

Tabelle 1: Häufig in der Graphitrohr-AAS eingesetzte Modifier bzw. Modifier-Kombinationen

Element	Modifier
Cd, Pb	Palladiumnitrat; Magnesiumnitrat / Ammoniumdihydrogenphosphat; Palladiumnitrat / Ascorbinsäure
Cr	Magnesiumnitrat; Magnesiumnitrat / Ammoniumdihydrogenphosphat;
Cu	Magnesiumnitrat/Palladiumnitrat; Palladiumnitrat / Ascorbinsäure; Ammoniumoxalat
Co, Tl	Magnesiumnitrat; Palladiumnitrat
Ni	Palladiumnitrat; Magnesiumnitrat; Palladiumnitrat / Ascorbinsäure
Ag	Palladiumnitrat
Al, Fe, Mn	Magnesiumnitrat
As, Sb, Se	Magnesiumnitrat / Palladiumnitrat; Palladiumnitrat / Ascorbinsäure

*kursiv:* Elemente, die zwar häufig gemessen werden, für die aber noch keine Norm oder Normvorschlag vorliegt.

Um die volle Leistungsfähigkeit pyrolytisch beschichteter Graphitrohre zu erreichen, sind diese nach den Angaben des Herstellers vor dem ersten Gebrauch zu konditionieren.

Im Dosiersystem ist darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen bilden und dadurch das dosierte Flüssigkeitsvolumen verändern (Abhilfe: Entgasen des verwendeten Wassers und /oder Zusatz von Netzmitteln wie TRITON® oder Isopropanol zum Spülwasser). Eine gleichmäßige Dosierung in das Graphitrohr lässt sich z.B. durch Behandlung der Dosierspitze mit Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan erreichen.

Dazu wird eine Lösung von je einem ml der beiden Chlorsilane in 50 ml Xylol hergestellt und die Dosierspitze äußerlich mit einem mit dieser Lösung getränkten Tupfer abgerieben.

## 7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

### 7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätssicherung sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Laborintern sind für jeden Messplatz

- bei Neuaufstellung,
- nach wesentlichen Änderungen am Messplatz,
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens,
- mindestens 1x jährlich

und für jede Mitarbeiterin bzw. Mitarbeiter, besonders bei Neueinstellungen oder Neueinweisungen, folgende Arbeiten durchzuführen:

- 10-Punkt-Kalibrierung im niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich über das Gesamtverfahren nach DIN 38 402 - A 51,
- Berechnung des Verfahrensvariationskoeffizienten ( $V_{X0}$ ).
- Vergleich der errechneten  $V_{X0}$ -Werte mit der "Prüfgröße PG" von 3,33 % [3].

Entscheidung:  $V_{X0} < PG = 3,33 \%$  Methode wird beherrscht

$V_{X0} > PG = 3,33 \%$  Methode wird nicht beherrscht

Bei Eintreten des letzten Falles muss die Ursache gesucht und beseitigt und die Kalibrierung wiederholt werden.

Arbeitstäglich sind folgende Regelkarten zu führen:

- Mittelwertkontrollkarte über das Gesamtverfahren  
Qualitätsziel: Sollwert  $\pm 10\%$  Abweichung (in der Mitte des Arbeitsbereiches),
- Blindwertkontrollkarte,
- Spannweitenkontrollkarte.

Regelmäßig ist die Wiederfindung unter Berücksichtigung der im Labor bearbeiteten Matrices zu prüfen.

Zur Überprüfung der eingeschränkten Richtigkeit von Analyseergebnissen sind Referenzmaterialien (möglichst zertifiziert) einzubeziehen. Bezugsadressen: siehe Anhang.

Die Resultate der Feldblindprobe sind zu dokumentieren, wobei der gemessene Wert nicht größer als die Kontrollobergrenze (KO) der Blindwert-Kontrollkarte sein darf.

Der Gerätezustand ist regelmäßig durch die Bestimmung der charakteristischen Masse oder eines äquivalenten Wertes zu prüfen. Es wird empfohlen, diese Werte grafisch darzustellen.

### 7.2 Externe Qualitätskontrolle

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist teilzunehmen. Qualitätsziele hierfür werden von den Veranstaltern festgelegt.

### 7.3 Absicherung der Ergebnisse

Zur Absicherung des Analysenergebnisses können eine Reihe von Maßnahmen ergriffen werden, die hier in einer Hierarchie zunehmender Schärfe oder zunehmenden Arbeitsaufwandes angeordnet sind:

- Messung von Standardlösungen nach jedem zehnten Messwert,
- Durchführung von Doppelbestimmungen,  
(tolerierbare Abweichungen für Cd:  $\leq 1,0 \mu\text{g/l} \leq 20 \%$ ;  $1,0 - 10 \mu\text{g/l} \leq 15 \%$   
für alle anderen Elemente:  $1,0 - 10 \mu\text{g/l} \leq 20 \%$ ;  $> 10 \mu\text{g/l} \leq 15 \%$ )
- Messung von Verdünnungen  
(tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Konzentration 10 % bis 15 %),
- Messung mit Standardaddition,
- Messung mit einer anderen Analysenmethode.

## 8 Literatur

### [1] Normen

- DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Dezember 1995)
- DIN 38 402 - A 12; Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 13; Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- DIN 38 402 - A 14; Probenahme von Roh- und Trinkwasser (März 1986)
- DIN 38 402 - A 15; Probenahme aus Fließgewässern (Juli 1986)
- DIN 38 402 - A 19; Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988)
- DIN 38 402 - A 20; Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
- ENV 13530; Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (1997)

### [2] B. Welz und M. Sperling

Atomabsorptionsspektrometrie, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 1997

### [3] D. Rinne und W. Leger,

Qualitätsziele für die Schwermetallbestimmungen mit spektroskopischen Methoden, Vom Wasser 74, 91 (1990).

AQK-Maßnahme	Medium	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Ermittlung der Verfahrenskenngößen nach DIN 38 402 - A 51	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Standardlösung</li> <li>◆ aufgeschlossene Standardlösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Einübphase</li> <li>◆ wesentliche Änderungen der Versuchsbedingungen;</li> <li>◆ mind. 1 mal jährlich</li> </ul>	$V_{x0} < 3,33 \%$	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ niedrigster anzustrebender Arbeitsbereich</li> <li>◆ innerhalb einer Dekade (=Zehnerpotenz)</li> <li>◆ Äquidistanz der Kalibrierkonzentrationen</li> </ul>
Mittelwertkontrollkarte	Standardlösung, besser: zertifiziertes Material	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ in jeder Serie</li> <li>◆ mindestens arbeitstäglich</li> </ul>	Verfahren in Kontrolle Sollwert $\pm 10 \%$	◆ siehe Merkblatt A-2
Spannweitenkontrollkarte	Originalprobe	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ in jeder Serie</li> <li>◆ mindestens arbeitstäglich</li> </ul>	Verfahren in Kontrolle	◆ siehe Merkblatt A-2
Blindwertkontrollkarte	Blindwertlösung	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ in jeder Serie</li> <li>◆ mindestens arbeitstäglich</li> </ul>	Verfahren in Kontrolle	◆ siehe Merkblatt A-2
Wiederfindungskontrolle	aufgestockte Probe	vierteljährlich	WFR 90 - 110 %	
Feldblindprobe	Reinstwasser	bei Bedarf	Messwert < KO der BW-KK	

Tabelle 2: Maßnahmen zur Internen Qualitätskontrolle

**Anhang****Bezugsadressen für Referenzmaterialien sind u.a.:**

- Fa. Breitländer  
Eichproben und Labormaterial GmbH  
PF 80 46  
D-59035 Hamm
  
- Winopal Forschungsbedarf GmbH  
Mühlenstraße 16  
D-29353 Ahsbeck
  
- Promochem GmbH  
Postfach 10 09 55  
D-46469 Wesel
  
- The Office of Reference Materials  
Laboratory of the Government Chemist  
Queens Road, Teddington  
Middelsex TW11 OLY  
Great Britain
  
- Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM),  
Management of Reference Materials (MRM) Unit,  
Retieseweg  
B-2440 Geel, Belgien
  
- Standard Reference Materials Program  
Customer Relations Department  
Building 202, Room 204  
National Institute of Standards and Technology  
Gaithersburg, MD 20899-0001, USA