

## Bestimmung von gelösten Ionen mit der Ionenchromatographie

### 1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 10403-1 (D19); Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mit der Ionenchromatographie, Teil 1 Verfahren für gering belastete Wässer (April 1995), ersetzt durch DIN EN ISO 10304-1 (D20), 2009-07
- DIN EN ISO 10304-2 (D20); Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (November 1996); ersetzt durch DIN EN ISO 10304-1 (D20), 2009-07
- DIN EN ISO 10304-1 (D20); Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat, 2009-07
- DIN EN ISO 10304-3 (D22); Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat, 1997-11
- DIN EN ISO 10304-4 (D25); Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser, 1999-07
- DIN EN ISO 15061 (D34); Bestimmung von gelöstem Bromat - Verfahren mittels Ionenchromatographie, 2001-12
- ISO 11206; Bestimmung von gelöstem Bromat - Verfahren mittels Ionenchromatographie und Nachsäulenreaktion (PCR), 2011-06
- DIN EN ISO 14911 (E34); Bestimmung der gelösten Kationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  mittels Ionenchromatographie, 1999-12
- DIN 38405 - D7; Bestimmung von Cyaniden in gering belastetem Wasser mit Ionenchromatographie oder potentiometrischer Titration, 2002-04
- DIN EN ISO 5667-3 (A21); Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben, 2004-05
- DIN 38402 - A51; Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, 1986-05
- DIN ISO 8466-2 (A44); Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskenndaten - Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades, 2004-06
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, Loseblattsammlung seit 1991

### 2 Zweck

Zur Bestimmung der gelösten Ionen ist nach den in Abschnitt 1 genannten Normen und Merkblättern zu verfahren. Das vorliegende Merkblatt enthält notwendige Ergänzungen und Hinweise für die Probenahme, Konservierung und praktische Durchführung. Das Merkblatt legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung (AQS) fest.

### 3 Probenahme und Probenkonservierung

Die Probenahme ist bezogen auf das Untersuchungsziel matrixspezifisch gemäß den gültigen Normen der Serie DIN 38402, den Normen der Serie ISO 5667 (sofern als DIN Norm verfügbar) und den Anweisungen der LAWA-AQS-Merkblätter der Serie P-8 durchzuführen. Dabei sind Besonderheiten der Probenmatrix zu berücksichtigen.

Probenbehälter aus Polyethen eignen sich generell für die Probenahme. Aus Gründen der Transportsicherheit sollten diese bevorzugt verwendet werden. Proben für die Sulfid-Bestimmung sind in Glasbehältern zu transportieren.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Aufgabenstellung soll die Probenahme und Konservierung vor Ort, wie in den Verfahrensnormen beschrieben, vorgenommen werden. Wenn die Verfahrensnormen keine Anweisungen enthalten sollten, kann die Konservierung nach DIN EN ISO 5667-3 erfolgen. Abweichungen von den o.g. Normvorgaben sind nach LAWA-AQS-Merkblatt A-5 zu validieren.

Die Konservierung durch Einfrieren ist möglich, wenn beim Auftauen verfälschte Messergebnisse aufgrund von irreversiblen und inhomogen verteilten Ausfällungen ausgeschlossen werden können.

Die Konservierungsmittel und Filter müssen auf Blindwertfreiheit geprüft werden.

#### 3.1 Hinweise für die Ammonium-, Nitrat-, Nitrit- und Phosphat-Bestimmung

Falls erforderlich (z.B. wenn bakterielle Aktivitäten nicht auszuschließen sind) sind Proben vor Ort zu filtern (0,45 µm Porenweite).

#### 3.2 Hinweise für die Sulfat-Bestimmung

Der Sulfat-Gehalt kann sich bei Anwesenheit von Sulfiden und Sulfiten (z.B. durch Autooxidation) verändern. Falls erforderlich, wie folgt vorgehen:

Sulfid: Prüfen mit Bleiacetatpapier. Bei Sulfid-Nachweis: Zinkacetat zugeben, 0,45-µm-Membranfiltration durchführen.

Sulfit: Prüfen mit KIO<sub>3</sub>-Stärkepapier. Bei Sulfit-Nachweis: Die Probe auf etwa pH 10 einstellen und mit Formaldehyd-Lösung versetzen.

### 4 Probenvorbereitung

#### 4.1 Maßnahmen zum Schutz des Analysensystems

Der Einsatz einer Vorsäule ist nicht nur für die Analytik von organisch stark belasteten Wässern zu empfehlen, sie dient auch dem Schutz der analytischen Trennsäule. Alternativ bzw. ergänzend können folgende Maßnahmen zum Schutz der Trennsäule empfohlen werden:

- a) Entfernung von ungelösten Stoffen: 0,45-µm-Membranfiltration (bewährt hat sich die Filtration in Verbindung mit der automatischen Probenaufgabe)
- b) Entfernung von organischen Verbindungen (z.B. Mineralöle, Detergenzien und Huminsäuren): Filtration über eine unpolare Phase (z.B. Kartusche mit Polyvinylpyrrolidon-Phase oder RP C18 Kartusche)
- c) Entfernung von Metall-Ionen: Filtration über spezielle Kationenaustauscher (z.B. in der Na-Form). Der Einsatz von Austauschern in der H-Form kann zu Minderbefunden bei der Nitrit- und Fluorid-Bestimmung führen.

**Anmerkung 1:** *Kartuschen sind vor ihrem Einsatz mit destilliertem Wasser oder einem geeigneten Lösemittel zu konditionieren (Anleitung des Herstellers beachten). Kontamination mit der Probe oder Sorptionen am Filtermaterial müssen verhindert werden (Prüfen wie in Abschnitt 4.2 beschrieben).*

#### 4.2 Maßnahmen zur Vermeidung von analytischen Problemen

Die regelmäßige Prüfung von Blind- und Kontrollwerten nach Abschnitt 7 ist zwingend erforderlich.

In der Praxis drohen Überbefunde durch Kontaminationen. Kontaminationsquellen können sein: Laborluft, Laborglasgerätschaften (z.B. Pipetten), Filter, Kartuschen oder Verdünnungswasser.

Verluste bei der Bestimmung von Nitrat drohen durch Sorptionen an z.B. Filtermaterialien und Kartuschen.

Die Anwesenheit von Eisen-Ionen, sowohl in der Probe als auch im Trennsystem, kann zu irreversiblen Ausfällungen und dadurch zu Minderbefunden führen.

#### 4.3 Maßnahmen zur Vermeidung von chromatographischen Problemen

Auf Matrixstörungen in jedem Fall prüfen. Die Hinweise in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beachten.

Die Qualitätsanforderungen an das Trennsystem hinsichtlich der Auflösung R, mit  $R \geq 1,3$ , müssen für das zu bestimmende Ion erfüllt werden.

Eine unzureichende chromatographische Auflösung R ( $R < 1,3$ ) kann durch Wahl einer geeigneten Verdünnung oder durch Veränderung der chromatographischen Bedingungen (z.B. Eluentenzusammensetzung, Eluentenflussrate, Kapazität der Trennsäule, Anfrage beim Geräte-/Säulenhersteller) behoben werden.

Chromatographische Störungen durch hohe Chlorid-Konzentrationen können durch Filtration der Probe über einen Kationenaustauscher (Kartusche) in der Ag-Form reduziert werden.

Chromatographische Störungen durch hohe Sulfat-Konzentrationen können durch Filtration der Probe über einen Kationenaustauscher (Kartusche) in der Ba-Form reduziert werden.

**Anmerkung 2:** *Kationenaustauscherkartuschen neigen zur Abgabe von Metall-Ionen in die Probe. Zum Schutz der Trennsäule empfiehlt es sich die Probe zusätzlich über einen Kationenaustauscher in der Na- oder H-Form zu filtrieren (s. 4.1). Die Kartuschen können hintereinander geschaltet werden, so dass die Probenvorbehandlung in einem Schritt erfolgen kann. Die Austauscher vor dem Einsatz mit Wasser konditionieren. Die Probe sollte mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 1 - 1,5 ml/min (maximal) über die Austauscher geleitet werden.*

### 5 Durchführung

Die nach Abschnitt 3 konservierte Probe muss vor der analytischen Bestimmung auf Raumtemperatur gebracht werden. Der Betrieb des Ionenchromatographiesystems, die Wahl der Trennsäulen und der geeigneten mobilen Phase (Eluent) erfolgt nach den Angaben des Geräteherstellers unter Berücksichtigung der jeweiligen Verfahrensnorm.

Die Auswertefunktion ist gemäß der Verfahrensnorm zu ermitteln. Die Gültigkeit der Auswertefunktion ist nach Tabelle 1 zu prüfen.

Analysenergebnisse in der Nähe von Grenzwerten sind abzusichern, z.B. Durchführung von mindestens zwei voneinander unabhängigen Bestimmungen, jeweils ausgehend von der Originalprobe. Für alle anderen Proben empfiehlt sich die Durchführung von Mehrfachbestimmungen, insbesondere, wenn eine umfangreiche Probenvorbehandlung erforderlich ist.

Für die Mittelwertbildung dürfen nur Einzelwerte herangezogen werden, die nicht mehr als  $\pm 10\%$  vom berechneten Mittelwert abweichen, wobei Ergebnisse unterschiedlicher Probenverdünnungen für die Mittelwertbildung verwertet werden dürfen.

**Anmerkung 3:** *Bei Analysen in der Nähe des unteren Anwendungsbereichs der Verfahren kann die oben genannte  $\pm 10\%$ -Anforderung parameterspezifisch (z.B. Fluorid) unter Umständen nicht eingehalten werden. In derartigen Fällen kann das Ziel auf  $\pm 15\%$  eingestellt werden.*

Um gestörte Betriebszustände bzw. Signale zu erkennen, soll der Analysenverlauf durch das Bedienungspersonal nachvollzogen werden können (z.B. Aufzeichnung des Chromatogramms). Wenn nötig, kann zur Überprüfung auf Drift alle 25 Analysen eine Kontrolllösung untersucht werden. Die Darstellung der Werte in einer Zielkarte ergibt eine anschauliche Darstellung über den täglichen Verlauf. Grundsätzlich müssen alle Rohdaten (gerätespezifische Einheiten) zugänglich sowie alle Umrechnungsalgorithmen bekannt und nachvollziehbar sein.

## 6 Angabe der Ergebnisse

Als Ergebnis werden auf höchstens zwei signifikante Stellen gerundete Werte in mg/l angegeben.

Zum Beispiel:        Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )    0,68 mg/l  
                              Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )    210 mg/l

Im Falle von Mehrfachbestimmungen ist der Mittelwert anzugeben.

## 7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

Laborintern sind für jeden IC-Messplatz die in Tabelle 1 zusammengestellten Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle durchzuführen. Für das Führen von Kontrollkarten sind die Anweisungen des LAWA-AQS-Merkblattes A-2 (Kontrollkarten) zu befolgen. Zusätzlich können die ermittelten Messwerte einer Plausibilitätskontrolle unterworfen werden. Gegebenfalls sind zur Absicherung der Ergebnisse Vergleichsmessungen mit anderen Verfahren erforderlich.

### 7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätskontrolle sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Haltbarkeit der Kontrolllösungen ergibt sich aus der jeweiligen Verfahrensnorm.

Für jeden Parameter im Untersuchungsprogramm des Labors sind messplatzbezogen folgende interne Kontrollmaßnahmen vorzunehmen:

#### 7.1.1 Ermittlung von Verfahrenskennwerten gemäß DIN 38 402 - A51

**Kontrollproben:**        5 bis 10 Kalibrierlösungen (Konzentrationen möglichst äquidistant verteilt jeweils über eine Konzentrationsdekade) gemäß Analysenvorschrift (s. Abschnitt 1)

**Häufigkeit:**            Mindestens einmal pro Jahr, sowie bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 1)

**Qualitätsziel:**         Verfahrensvariationskoeffizient  $V_{x0} \leq 3,33 \%$

Mittels Linearitätstest Auswertefunktion festlegen (linear oder quadratisch)

Bestimmungsgrenze gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-7 (Schnellschätzmethode, Kalibrierverfahren)

### 7.1.2 Prüfen der Gültigkeit der Kalibrierfunktion

Die Gültigkeit der Kalibrierfunktion muss am Ende einer Messserie geprüft werden. Bei langen Messserien muss zusätzlich spätestens nach jeder 25. Probe geprüft werden. Die Intervalle für die Wiederholung der Kontrollmessungen sollten im Labor festgelegt werden, auf der Basis der Erfahrungen mit dem vorhandenen Messsystem und den zu untersuchenden Proben (gleiche oder stark schwankende Matrix und Analytkonzentrationen). Für diese Kontrollmessungen kann die Kontrollprobe für die Mittelwertkontroll/-zielkarte oder eine Kalibrierlösung verwendet werden.

### 7.1.3 Blindwertmessung

**Kontrollproben:** Wasser entsprechend DIN ISO 3696, Qualität 1

**Häufigkeit:** messtäglich, mindestens zu Beginn und Ende einer Messserie.

**Anmerkung 4:** *Die Intervalle für die Wiederholung der Blindwertmessungen sollten im Labor festgelegt werden, auf der Basis der Erfahrungen mit dem vorhandenen Messsystem und den zu untersuchenden Proben (gleiche oder stark schwankende Matrix und Analytkonzentrationen).*

**Qualitätsziel:** Messwert für den Blindwert < Messwert für den untersten Kalibrierstandard

**Messung:**

1. Die Blindwertprobe unterliegt den gleichen Analysenschritten wie reale Proben.
2. Prüfung des Blindwertes auf die Einhaltung des Qualitätsziels.
3. Dokumentation des Blindwertes, z.B. in der Blindwertkontrollkarte bzw. -zielkarte, sofern Blindwerte beobachtet werden.

### 7.1.4 Mittelwertkontroll/-zielkarte für alle Arbeitsbereiche

**Kontrollproben:** Sofern verfügbar, zertifiziertes reales Kontrollprobenmaterial, alternativ z.B. Abwasser (stabilisiert) oder Kontrolllösungen verwenden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards dient. Die Kontrollprobe unterliegt den gleichen Analysenschritten wie reale Proben.

**Anmerkung 5:** *Für alle Mittelwertkontrollen können, um den Gesamtaufwand zu verringern, die bei der Überprüfung der Auswertefunktion nach 7.1.2 verwendeten Kontrolllösungen herangezogen werden, ebenso für eine eventuelle Driftkontrolle.*

**Häufigkeit:** messtäglich

**Qualitätsziel:** Ausschlussgrenzen: Sollwert  $\pm 10\%$ , sofern in LAWA-AQS-Merkblatt A-6/1 nichts anderes geregelt wird.

**Messung:**

1. Messung gemäß Analysenvorschrift (siehe Abschnitt 1).
2. Führung der Mittelwertkontrollkarte bzw. -zielkarte gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-2.

## 7.2 Externe Qualitätskontrolle

Zur externen Qualitätskontrolle ist eine regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen bzw. Vergleichsuntersuchungen zwingend notwendig.

## 8 Literatur

[1] DIN ISO 3696; Wasser für analytische Zwecke: Anforderungen und Prüfungen, 1991-06

AQK-Maßnahme für jedes Ion	Medium	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Ermittlung von $V_{x0}$ nach DIN 38402 - A51 oder quadratisch nach DIN ISO 8466-2	Wasser	jährlich bzw. nach wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen	$V_{x0} < 3,33\%$	Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.
Kontrolle der Gültigkeit der Auswertefunktion	Wasser	messtäglich zu Beginn mit mindestens 2 Kontrolllösungen unterschiedlicher Konzentration (z.B. ca. 20% und ca. 80% des Auswertebereiches) danach spätestens nach 25 Analysen und am Ende einer Probenserie mit mindestens einer Kontrolllösung	Abweichung vom Erwartungswert: maximal $\pm 10\%$	
Blindwertkontrolle oder Blindwertzielkarte	Wasser	messtäglich	Messwert des Blindwerts < Messwert des untersten Kalibrierstandards	nur zu führen, wenn Blindwerte beobachtet werden
Mittelwertkontrollkarte oder Mittelwertzielkarte	Wasser	messtäglich	tolerierbare Grenzen (Ausschlussgrenze AO/AU): $\bar{x} \pm 10\%$	

Tabelle 1: Maßnahmen zur Internen Qualitätskontrolle bei der Bestimmung von Ionen mittels IC