

Bestimmung von Metallen in Wässern mittels Flammen-AAS

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 5667-3; Wasserbeschaffenheit, Probenahme, Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (April 1996)
- DIN 38 402 - A30; Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- DIN 38 402 - A51; Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986)
- DIN EN ISO 7980 Bestimmung von Calcium und Magnesium – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (Juli 2000)
- DIN 38 406 - E6-1; Direkte Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit der Luft-Ethin-(Acetylen)-Flamme (Juli 1998)
- DIN 38 406 - E7-1; Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie in der Luft-Acetylen-Flamme (September 1991)
- DIN 38 406 - E8-1; Direkte Bestimmung von Zink mittels Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) (Oktober 1980)
- DIN EN 1233; Bestimmung von Chrom mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
Abschn. 3 (August 1996)
- DIN 38 406 - E11-1; Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie in der Luft-Acetylen-Flamme (September 1991)
- DIN 38 406 - E13; Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (Juli 1992)
- DIN 38 406 - E14; Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (Juli 1992)
- DIN EN ISO 5961; Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie in einer
Abschn. 2 Luft-Ethin-Flamme (Mai 1995)
- DIN 38 406 - E24-1; Bestimmung von Cobalt durch Atomabsorptionsspektrometrie in einer Luft-Ethin-Flamme (März 1993)
- DIN 38 406 - E25-1; Bestimmung von Aluminium mittels Atomabsorptionsspektrometrie in der Lachgas-Acetylen-(Distickstoffmonoxid-Ethin-)Flamme (Juni 1995)
- DIN 38 406 - E27; Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Flammenphotometrie (August 1996)
- DIN 38 406 - E28; Bestimmung von gelöstem Barium mittels Atomabsorptionsspektrometrie in der Lachgas(Distickstoffmonoxid)-Acetylen(Ethin)-Flamme (Mai 1998)
- DIN 38406 – E32; Bestimmung von Eisen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (September 1998)
- DIN 38406 - E33; Bestimmung von Mangan mittels Atomabsorptionsspektrometrie (September 1998)
- 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 der in den Arbeitsgrundlagen aufgeführten Metalle mittels Flammen-AAS. Es beinhaltet Hinweise zu den genannten Normen und zur praktischen Durchführung.

Wie einige der unter Abschnitt 1 zitierten Normen besitzt das Merkblatt auch Gültigkeit für die Analyse von Aufschlusslösungen und Extrakten fester Proben.

3 Gerätschaften und deren Reinigung

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

Es ist darauf zu achten, dass die eingesetzten Gefäße eine möglichst glatte, geschlossene Oberfläche (keine Kratzer) aufweisen. Flaschen mit Schraubverschlüssen sind solchen mit Schlifften vorzuziehen.

Der Einsatz von Laborspülmaschinen dient der Vorreinigung. Eine spezifische Reinigung vor dem Gebrauch ist im Regelfall erforderlich.

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

Bewährt hat sich, die Gefäße gefüllt mit 10 %iger Salpetersäure von p.A.- Qualität über Nacht stehen zu lassen und anschließend mit Reinstwasser auszuspülen.

Es wird empfohlen, 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 Probenahmegefäßen 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 (gilt für Elemente, bei denen häufiger mit Blindwertbefunden zu rechnen ist, z.B. Aluminium, Zink). 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 Salpetersäure oder 30 %iger Salzsäure (jeweils p.a.-Qualität) auf einen pH-Wert ≤ 2 eingestellt werden. Dazu genügen in der Regel 5-10 ml Säure pro Liter Probe, gegebenenfalls ist die Säuremenge entsprechend zu variieren. Die konservierten 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 - A30.

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 zur Ermittlung der Gesamtgehalte die gesamte Probe aufzuschließen.

Zur Bestimmung der Gesamtgehalte werden üblicherweise nachstehende Verfahren zum Aufschluss der Probe eingesetzt:

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

Zum Einsatz kommt in der Regel ein Salpetersäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch.

Anmerkung 1: *Ist bei inhomogenen Proben eine Behandlung in der oben beschriebenen Weise nicht möglich, so ist Rücksprache mit dem Auftraggeber zu halten und ein entsprechender Hinweis im Analysenbericht zu geben.*

6 Durchführung

In Tabelle 1 sind für einzelne Elemente die üblicherweise verwendeten Brenngase und chemischen Ionisationspuffer angegeben. Die Tabelle orientiert sich an Erfahrungswerten aus dem Kreis der Autoren.

ELEMENT	BRENNGASE	IONISATIONSPUFFER
Calcium	Acetylen/Luft	Lanthanchlorid
Calcium	Lachgas/Acetylen	Cäsiumchlorid
Magnesium	Acetylen/Luft	Lanthanchlorid
Magnesium	Lachgas/Acetylen	Cäsiumchlorid
Blei	Acetylen/Luft	
Kupfer	Acetylen/Luft	
Zink	Acetylen/Luft	
Chrom	Lachgas/Acetylen	Lanthanchlorid
Nickel	Acetylen/Luft	
Natrium	Acetylen/Luft	Cäsiumchlorid
Kalium	Acetylen/Luft	Cäsiumchlorid
Cadmium	Acetylen/Luft	
Kobalt	Acetylen/Luft	
Aluminium	Lachgas/Acetylen	Cäsiumchlorid
Barium	Lachgas/Acetylen	Kaliumchlorid

Tabelle 1: Üblicherweise verwendete Brenngase und Ionisationspuffer bei der Bestimmung von Elementen mit der Flammen-AAS

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

- elementabhängig sind vor jedem Messlauf die Einstellungen für Zerstäubersystem, Brennerstellung und Brenngaszusammensetzung zu überprüfen und ggf. zu optimieren
- bei automatischen Probenzuführungssystemen sind arbeitstäglich Ventile, Pumpen und Schläuche auf Verschleiß und einwandfreie Funktion zu prüfen
- die Funktionsfähigkeit automatischer Verdünnungssysteme ist arbeitstäglich zu überprüfen; bei Verdünnungsraten von 1:30 oder höher sollte darüber hinaus erfahrungsgemäß die Verdünnung mit einer manuell angesetzten Probe überprüft werden

- bei erhöhter Matrixbelastung durch organische Stoffe, z.B. bei der Bestimmung von Zink und Magnesium, sowie hohen Salzkonzentrationen ist eine Überprüfung der Wirksamkeit der Untergrundkompensation erforderlich. Hierzu kann man sich verschiedener Methoden bedienen [3]. Wenn z.B. mit Untergrundkompensator auf einer benachbarten, nicht absorbierenden Linie (Wellenlänge) gemessen wird, darf bei vollständiger Kompensation kein Messsignal erscheinen, bei Messungen in verschiedenen Verdünnungen dürfen sich die Resultate nicht merklich unterscheiden.
- die Verwendung von Ionisationspuffern wird empfohlen [4], siehe auch Tabelle 1
- unterschiedliche Viskositäten von Probenlösungen und Kalibrierlösungen können das Ergebnis beeinflussen
- Salzablagerungen am Brenner sind zu vermeiden; bei stark salzhaltigen Lösungen lässt sich vorteilhaft zur Probenaufgabe die Fließinjektion einsetzen. Damit werden Ablagerungen in der Zerstäuberkammer und am Brennerkopf weitgehend verhindert.
- bei längeren Messunterbrechungen oder nach Beendigung der Messungen ist das Probenzuführungssystem mit dest. Wasser zu spülen, um Säurespuren oder Probenrückstände zu entfernen.

7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätssicherung sind in der Tabelle im Anhang 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. jeden Mitarbeiter, besonders bei Neueinstellungen oder Neueinweisungen, folgende Arbeiten durchzuführen:

- 10-Punkt-Kalibrierung im niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich über das Gesamtverfahren nach DIN 38402-A51,
- Berechnung des Verfahrensvariationskoeffizienten (V_{XO}),
- Vergleich der errechneten V_{XO} -Werte mit der "Prüfgröße PG" von 3,33 % [5]:

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

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

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

Arbeitstäglich ist eine Mittelwertkontrollkarte über das Gesamtverfahren zu führen, wobei folgendes Qualitätsziel in Abhängigkeit von der Konzentration gilt:

$\leq 0,5 \text{ mg/l}$: Sollwert $\pm 15 \%$ Abweichung

$> 0,5 \text{ mg/l}$: Sollwert $\pm 10 \%$ Abweichung.

Bei problematischen Proben, die z.B. leicht zu Inhomogenitäten neigen oder partikelhaltig sind, kann es darüber hinaus erforderlich sein, Spannweitenkontrollkarten zu führen. (Qualitätsziel: Ausschlussobergrenze (AO) $\leq 15 \%$). Bei Elementen, bei denen häufiger mit Blindwertbefunden zu rechnen ist, z.B. beim Zink, können ebenso Blindwertkontrollkarten zum Einsatz kommen.

Zur Überprüfung der 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.

7.2 Externe Qualitätskontrolle

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

Bei länderübergreifenden (LÜRV) sowie länderspezifischen Ringversuchen zur Überprüfung von Laboratorien wurden bei Anwendung der Flammen-AAS die in Tab. 2 aufgelisteten Kenndaten ermittelt (Auswertung nach DIN 38402 – A 42).

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 in Abhängigkeit von der Konzentration:
 - ≤ 1 mg/l: 10 % Abweichung
 - > 1 mg/l: 5 % Abweichung
- Messung von Verdünnungen zur Prüfung von Matrixeinflüssen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Konzentration:
 - < 0,1 mg/l: 20 % Abweichung
 - 0,1 – 1 mg/l: 10 % Abweichung
 - > 1 mg/l: 5 % Abweichung
- Messung mit Standardaddition [6]
- Messung mit einer anderen geeigneten Analysenmethode

Parameter:	L	N	\bar{X} µg/l	SR µg/l	VR %	Matrix	Herkunft
Ca	10	20	86750	2309	2,7	Abwasser	RV Nr. 14 Bayern
Mg	10	20	32575	1147	3,5	Abwasser	RV Nr. 14 Bayern
K	12	24	22242	2317	10,4	Abwasser	RV Nr. 14 Bayern
Na	11	22	68468	3844	5,6	Abwasser	RV Nr. 14 Bayern
Cu	10	20	114,2	6,4	5,6	Abwasser	LÜRV 1 NRW
Cu	9	18	344,3	64,1	18,6	Abwasser	LÜRV 1 NRW
Cu	8	8	397,8	31,7	8,0	Abwasser	LÜRV 3 NRW
Cu	8	8	665,6	17,7	2,7	Abwasser	LÜRV 3 NRW
Cu	8	16	218,0	13,3	6,1	Abwasser	LÜRV 1 Niedersachsen
Cu	8	16	85,3	6,9	8,1	Abwasser	LÜRV 1 Niedersachsen
Cu	13	13	223,9	9,6	4,3	Abwasser	LÜRV 3 Niedersachsen
Cu	15	15	318,9	28,4	8,9	Abwasser	LÜRV 3 Niedersachsen
Ni	8	16	254,1	15,7	6,2	Abwasser	LÜRV 1 Niedersachsen
Ni	8	16	824,4	52,3	6,3	Abwasser	LÜRV 1 Niedersachsen
Ni	8	8	395,5	20,7	5,2	Abwasser	LÜRV 3 Niedersachsen
Ni	11	11	225,0	37,2	16,5	Abwasser	LÜRV 3 Niedersachsen
Cr	8	16	121,0	18,4	15,3	Abwasser	LÜRV 1 Niedersachsen
Cr	8	16	695,9	54,3	7,8	Abwasser	LÜRV 1 Niedersachsen
Cr	11	11	145,2	33,9	23,3	Abwasser	LÜRV 3 Niedersachsen
Cr	8	8	505,0	43,9	8,7	Abwasser	LÜRV 3 Niedersachsen

Tab. 2: Ringversuchskenndaten einzelner Elemente (aus Ringversuchen zur Überprüfung von Laboratorien)

L Anzahl der Laboratorien N Anzahl der ausreißerbereinigten Messwerte VR Vergleichsvariationskoeffizient
 \bar{X} Gesamtmittelwert SR Vergleichsstandardabweichung

8 Literatur

[1] Normen

- DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Juni 1985)
- 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)
- DIN V ENV ISO 13530; Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (Oktober 1999)

[2] B. Welz, M. Sperling, Atomabsorptionsspektrometrie (4. Aufl.), Wiley-VCH (Weinheim, 1997), 367

[3] H. Schinkel, Störungen der Flammen-ES und -AAS (1. Aufl.), Helmut Schinkel, Gartenstr. 25, 66540 Neunkirchen (1997), 153

[4] H. Schinkel, Die Verwendung spektrochemischer Puffer in der Flammen-AAS, GIT Fachz. Lab. 1/91, 25 (1991)

[5] D. Rinne und W. Leger, Qualitätsziele für die Schwermetallbestimmungen mit spektroskopischen Methoden, Vom Wasser 74, 91 (1990)

[6] DIN 32633; Verfahren der Standardaddition (Dezember 1998)

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

Tabelle 3: 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 Ahnsbeck
Internet: <http://www.winopal.com>
e-mail: winopal@winopal.com

- Promochem GmbH
Postfach 10 09 55
D-46469 Wesel
Internet: <http://www.promochem.com>
e-mail: de@promochem.com

- The Office of Reference Materials
Laboratory of the Government Chemist
Queens Road, Teddington
Middelsex TW11 OLY
Great Britain
Internet: <http://www.lgc.co.uk>
e-mail: orm@lgc.co.uk

- Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM),
Management of Reference Materials (MRM) Unit,
Retieseweg
B-2440 Geel, Belgien
Internet: <http://www.irmm.jrc.be>
e-mail: doris.florian@irmm.jrc.be

- Standard Reference Materials Program
Customer Relations Department
Building 202, Room 204
National Institute of Standards and Technology
Gaithersburg, MD 20899-0001, USA
Internet: <http://ois.nist.gov/srmcatalog/>