

Bestimmung von Arsen in Wässern mittels AAS (Hydridverfahren)

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 5667-3; Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (ISO 5667-3: 1994) (April 1996)
- DIN 38 402 - A30; Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- DIN 38 402 - A51; Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986)
- DIN EN ISO 11969; Bestimmung von Arsen - Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren) (November 1996)
- 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 10

2 Zweck

Dieses Merkblatt regelt die Analytische Qualitätssicherung (AQS) bei der Bestimmung des Elements Arsen nach DIN EN ISO 11969 (Hydridverfahren, D18). Es beinhaltet Hinweise zu dieser Norm und zur praktischen Durchführung.

3 Reinigung der Gerätschaften

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 DIN EN ISO 5667-3, Abschnitt 3.2.3 bzw. nach DIN EN ISO 11969, Abschnitt 5.3.

Alternativ dazu sind folgende Reinigungsprozeduren 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, gegebenenfalls 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) separate Flaschensätze zu verwenden. Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen kann es sinnvoll sein, jeder Messstelle einen Flaschensatz zuzuordnen.

4 Probenahme und Probengefäße

Die Probenahme [1] ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix durchzuführen. Es ist darauf zu achten, dass keine Verluste durch Sorption an den Probenahmegerätschaften auftreten. Es sind arsenfreie Probenahmegerätschaften und Probenflaschen zu verwenden, deren Blindwerte stichprobenartig überprüft werden. Die Ergebnisse der Prüfung sind zu dokumentieren.

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

Um mögliche Kontaminationen während der Probenahme und des Transportes festzustellen, ist in begründeten Fällen (z.B. Nähe von besonderen Emittenten, geringe Konzentrationen, unplausible Werte) 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.

5 Konservierung

Die Proben werden gemäß der Norm konserviert, indem sie mit Salzsäure auf einen pH-Wert ≤ 2 eingestellt werden. Dazu sind in der Regel 10 ml pro Liter Probe erforderlich, gegebenenfalls ist die Säuremenge zu erhöhen. So konservierte Proben sind mindestens einen Monat haltbar.

Anmerkung 1: *Messreihen an natürlichen Proben haben keine signifikanten Unterschiede in den Messwerten zwischen den Konservierungsmitteln Salzsäure und Salpetersäure ergeben. Eine Konservierung mittels Salpetersäure ist daher ebenfalls geeignet.*

6 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgt gemäß den Angaben der Norm. Die Probe muss 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 Vorgehensweise ist nicht geeignet für Proben, die während der Überführung inhomogen werden. Gestattet die Art der Probe keine Aliquotierung, so ist die Gesamtprobe aufzuschließen.

7 Aufschluss

Organische Stoffe stören die Bestimmung von Arsen. Außerdem werden organische Arsenverbindungen insbesondere bei der Fließinjektionsanalytik nicht oder nicht vollständig erfasst. Ist mit solchen Substanzen zu rechnen, müssen Proben grundsätzlich aufgeschlossen werden.

Der Aufschluss mit Schwefelsäure / Wasserstoffperoxid ist nicht immer vollständig. Um ihn zu vervollständigen, hat es sich bewährt, nach Auftreten der ersten Schwefeltrioxid-Nebel noch zweimal je fünf Milliliter Wasserstoffperoxid-Lösung zuzugeben.

Achtung ! Vor weiterer Wasserstoffperoxid-Zugabe ist unbedingt das Abkühlen der Aufschlusslösung abzuwarten !

Der Aufschluss wird dann erneut aufgekocht. Es ist darauf zu achten, dass die Proben während des Aufschlusses nicht zur Trockene eingedampft werden. Verlust des Analyten!

Anmerkung 2: *Auch die Anwendung der Mikrowelle zum Aufschluss organischer Arsenverbindungen ist möglich. Jedoch kann es insbesondere bei organischen Arsenverbindungen zu Minderbefunden kommen [2]. Es wird daher die Erreichung von möglichst hohen Temperaturen in der Mikrowelle empfohlen.*

Die Vollständigkeit des gewählten Aufschlusses ist bei der Erarbeitung des Verfahrens und später regelmäßig mit Dimethylarsinsäure Natriumsalz Hydrat oder Tetraphenylarsoniumchlorid zu prüfen.

8 Durchführung

8.1 Vorreduktion

Arsen(III) zeigt bei der Hydrid-AAS eine wesentlich höhere Empfindlichkeit als Arsen(V). Alle Wasserproben, Blindwertlösungen sowie Bezugslösungen müssen daher vorreduziert werden.

Anmerkung 3: *Eine Vorreduktion ist auch bei Raumtemperatur möglich. Vor der weiteren Bearbeitung muss man die Proben jedoch mindestens 120 Minuten stehen lassen. Die Vollständigkeit der Reduktion ist matrixabhängig zu prüfen.*

Anmerkung 4: *Alternativ zum DIN-Verfahren lässt sich bei Wässern, die nicht aufgeschlossen werden müssen, die L-Cystein-Methode [3, 4] erfolgreich anwenden. Die Vollständigkeit der Umsetzung ist jedoch regelmäßig matrixabhängig zu prüfen.*

8.2 Messung

Bei der Kalibrierung sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- die Bezugslösungen werden analog den Proben aufgeschlossen,
- die Bezugslösungen werden nicht aufgeschlossen.

Werden die Bezugslösungen analog den Proben aufgeschlossen, so sind Nullwert- und Blindwertlösung identisch; die Blindwertlösung ist in diesem Fall eine Bezugslösung und bestimmt den Nullpunkt der Kalibrierung.

Werden die Bezugslösungen nicht aufgeschlossen, so müssen der Nullwertlösung die gleichen Reagenzien (außer Wasserstoffperoxid) zugegeben werden, wie den anderen Bezugslösungen und den Proben. In diesem Fall ist die Blindwertlösung nicht als Nullwertlösung geeignet.

Anmerkung 5: *Schwefelsäure bewirkt eine Signaldepression. Es ist deshalb zwingend, dass bei Aufschlüssen die Bezugs- und Nullwertlösungen ebenfalls aufgeschlossen oder Bezugs- und Nullwertlösungen hinsichtlich des Schwefelsäure-Gehaltes an die Aufschlusslösungen angepasst werden. Auf die Störungen durch andere Hydridbildner und Schwermetalle wird hingewiesen.*

Mit der Fließinjektionstechnik (FIA) arbeitet man bei Anwendung der Norm DIN EN ISO 11969 (D18) normenkonform. Dabei sind die nachstehenden Hinweise auf mögliche Fehlerquellen zu beachten:

- bei Empfindlichkeitsverlust der Messung Konditionierung der Quarzküvette mit 40 %iger Flusssäure, anschließend mit Reinstwasser gründlich spülen,
- Ventil, Pumpen und Schläuche regelmäßig auf Verschleiß prüfen,
- Totvolumen gering halten,
- Verbindung zwischen Gas-Flüssigkeits-Separator und Küvette absolut trocken halten (empfehlenswert ist das Zwischenschalten eines Filters oder einer anderen geeigneten Trocknungseinheit).

Die Reduktionslösung aus Natriumborhydrid und Natriumhydroxid ist täglich frisch anzusetzen und vor übermäßiger Wärme geschützt zu halten, da sich sonst das Natriumborhydrid zersetzt. Höherkonzentrierte Reduktionslösungen enthalten häufig nicht gelöste Anteile. In diesen Fällen sind die Lösungen zu filtrieren.

9 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

9.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der Internen Qualitätskontrolle sind in der Tabelle 1 im Anhang zusammengestellt. Laborintern sind für jeden Arsen-AAS-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 - 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 sind folgende Regelkarten zu führen (vgl. Tabelle 1):

- 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.

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

Die Überprüfung der charakteristischen Masse oder eines äquivalenten Wertes ist vorzunehmen.

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

9.2 Externe Qualitätskontrolle

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

9.3 Absicherung der Ergebnisse

Zur Absicherung des Analyseergebnisses 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 Mehrfachbestimmungen (tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Arsen-Konzentration in der Messlösung: 0,5 - 1,0 $\mu\text{g/l}$: 20 %; > 1,0 - 10 $\mu\text{g/l}$: 15 %),
- Messung von Verdünnungen (tolerierbare Abweichung: 0,5 - 1,0 $\mu\text{g/l}$: 20 %; > 1,0 - 10 $\mu\text{g/l}$: 15 %),
- Messung mit Standardaddition,
- Messung mit einer anderen Analysenmethode.

10 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] C. Harzdorf, G. Janser, D. Rinne und M. Rogge
Application of Microwave Digestion to Trace Organoelement Determination in Watersamples.
Anal. Chim. Acta 374, 209 (1998)
- [3] T. Guo, J. Baasner und D.L. Tsalev
Fast Automated Determination of Toxicological Relevant Arsenic in Urine by Flow Injection
Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry
Anal. Chim. Acta, 349/1-3 (1997),
- [4] B. Welz und M. Sperling
Atomabsorptionsspektrometrie, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 1997, 519
- [5] 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"> ◆ 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 Material	<ul style="list-style-type: none"> ◆ in jeder Serie ◆ mindestens arbeitstäglich 	Verfahren in Kontrolle Sollwert $\pm 10 \%$	◆ siehe Merkblatt A-2
Spannweitenkontrollkarte	Originalprobe	<ul style="list-style-type: none"> ◆ in jeder Serie ◆ mindestens arbeitstäglich 	Verfahren in Kontrolle	◆ siehe Merkblatt A-2
Blindwertkontrollkarte	Blindwertlösung	<ul style="list-style-type: none"> ◆ in jeder Serie ◆ mindestens arbeitstäglich 	Verfahren in Kontrolle	◆ siehe Merkblatt A-2
Wiederfindungskontrolle	aufgestockte Probe	vierteljährlich	WFR 90 - 110 %	
Feldblindprobe	Reinstwasser	bei Bedarf	Messwert < KO der BW-KK	

Tabelle 1: Maßnahmen zur Internen Qualitätskontrolle

Anhang 1**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