

**Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Band 75,
2009**

**Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungsmethoden
des Umweltanalytik-Labors der Nordwestdeutschen Forstlichen
Versuchsanstalt**

**2. Ergänzung: 1999 - 2008
Teil 1: Elementbestimmungsmethoden Al - Cl**

von

Nils König, Heike Fortmann und Karl-Ludwig Lüter

Göttingen 2009

Inhaltsübersicht Band 75 - 78:

Band 75:

Elementbestimmungsmethoden Al – Cl

Band 76:

Elementbestimmungsmethoden Co – LF

Band 77:

Elementbestimmungsmethoden Mg – Ni

Band 78:

Elementbestimmungsmethoden P – Zn

Sammelanhänge

Inhalt Band 75:

| | |
|---|----|
| Inhaltsübersicht Band 75 -78 | 3 |
| Inhalt Band 75 | 3 |
| Vorwort | 5 |
| Danksagung | 6 |
| Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden | 7 |
| Liste der Elementbestimmungsmethoden | 12 |
| Elementbestimmungsmethoden Al – Cl | 25 |

Vorwort

Bei Inbetriebnahme des Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt im Jahre 1989 wurde von der Laborleitung entschieden, alle verwendeten Methoden gut zu dokumentieren und auch eventuell nötige Änderungen oder Verbesserungen stets festzuhalten. Dass dieser gute Vorsatz in der Praxis eines Routinelabors nicht immer leicht zu erfüllen ist, können die Kolleginnen und Kollegen anderer Labors sicher gut nachvollziehen. Fragt man nämlich bei anderen Labors einmal nach Details einer verwendeten Methode, so liegen oft nur veraltete Methodenbeschreibungen und Handaufzeichnungen beim Laborpersonal vor. Detaillierte Methoden-Veröffentlichungen sind relativ selten.

Mit Einführung des Laborproben-Informationssystems LAPIS wurde entschieden, zu jedem Einzelanalysen-Wert ein Methoden-Code abzuspeichern, um auch nach vielen Jahren noch nachvollziehen zu können, mit welcher Methode, welchem Analysegerät und nach welcher Probenvorbereitung und -Behandlung der Analysenwert ermittelt wurde. Mit Hilfe des Methoden-Codes konnten auch kleinere Änderungen an einer Methode dokumentiert werden, was sich sehr bald als sinnvoll und nötig erwies. So sind zum Beispiel innerhalb von 6 Jahren allein 9 verschiedene oder geänderte Nitrat-Bestimmungsmethoden verwendet worden, mit denen zum Teil nicht voll vergleichbare Daten gemessen wurden, wie sich später herausstellte. 1994 haben wir begonnen, zu jedem Methoden-Code eine vollständige Beschreibung der Probenbehandlungs-, Untersuchungs-, oder Analysenmethode, der Geräteparameter, der Gerätebedienung und der Datenauswertung sowie Datendokumentation anzufertigen bzw. die vorhandenen Beschreibungen in eine einheitliche Form zu übertragen. Der Umfang von ca. 1.400 Seiten hat uns selbst überrascht und zu der späten Veröffentlichung 1996 (Band 46-48) bzw. 1999 (Band 49) geführt. 1999 erschienen die ersten Ergänzungsbände (Band 58-60) mit den Methodenbeschreibungen aus den Jahren 1996 bis 1998. Leider ist es uns nicht wie geplant gelungen, alle 2 Jahre weitere Ergänzungsbände zu erstellen. Die Einführung unseres neuen Labordaten-Informations- und Managementsystems (LIMS) LABBASE, hohe Arbeitsbelastung, Strukturreformdiskussionen und schließlich die Umwandlung der Niedersächsischen in die neue Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt haben immer wieder zu Verzögerungen bei der Veröffentlichung unserer Labormethoden geführt.

In den vergangenen 10 Jahren sind allein weit über 200 neue Elementbestimmungsmethoden und zahlreiche Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Qualitätskontrollmethoden hinzugekommen. In den nun vorliegenden 4 Ergänzungsbänden sind alle neuen Elementbestimmungsmethoden mit Anhängen und Sammelanhängen bis Ende 2008 abgedruckt. Im nächsten Jahr sollen die Ergänzungsbände mit den Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Qualitätskontrollmethoden sowie den Gerätekurzanleitungen erscheinen.

Wir sind uns bewusst, dass wir mit dieser sehr detaillierten Dokumentation einen sehr weitgehenden Einblick in unsere Laborarbeit geben, die sicherlich nicht fehlerfrei ist. Wir möchten damit auch zur Diskussion über Methoden-Auswahl und -Durchführung, über Qualitätskontrolle und Datendokumentation und nicht zuletzt über Methoden- und damit Datenvergleichbarkeit anregen. Verbesserungs- und Korrektur-Vorschläge nehmen wir dankbar entgegen.

Nils König

Heike Fortmann

Abteilung Umweltkontrolle, Sachgebiet Umweltanalytik
Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt

Danksagung

Diese Veröffentlichung wäre nicht möglich gewesen ohne die vielfältige Arbeit aller Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Labors, die bei der Einarbeitung, Durchführung und Verbesserung sowie bei der Fort- und Neuentwicklung der Methoden mitgewirkt haben.

Folgende Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter haben sich um die Weiterentwicklung, Verbesserung und Dokumentation von Methoden sowie deren Tests und Einführung in die Routine verdient gemacht: Frau **Claudia Günther**, Frau **Silke König**, Frau **Heike Koopmann**, Frau **Loan Mai**, Frau **Barbara Seewald**, Frau **Susanne Weinrich** und Frau **Ellen Wolff**.

Für die Entwicklung und den Bau von verschiedenen Labor-Anlagen, Labor-Geräten und Arbeitshilfen gebührt unser Dank Herrn **Rolf Würriehausen** und Herrn **Frank Heun**.

In allen Fragen der Daten-Kontrolle, -Verarbeitung, -Sicherung und -Dokumentationen wurden wir von Herrn **Eberhart Bockhorst** und Herrn **Andreas Schulze** stets beraten und durch Programmierungsarbeiten unterstützt, wofür wir herzlich danken.

Danken möchten wir auch Herrn **Helmut Bartens** (gestorben 2007), Herrn **Simon Holbein** und Frau **Gabi Sambo**, ohne die wir bei der Textgestaltung, -Formatierung und -Speicherung in den sich wandelnden Microsoft-Word-Versionen kläglich gescheitert wären und Frau **Nicola Langer**, die die Texte Korrektur gelesen hat.

Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden

Der Text aller Elementbestimmungsmethoden ist gleich aufgebaut. Er wurde im Vergleich zum Aufbau der Methoden im Band 58 und 59, Reihe B, der Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme um eine Reihe von Informationen ergänzt.

Jede Seite hat eine **Kopfzeile**, in der das zu bestimmende Element, die chemische Form des Elementes, die bestimmt wird, das Gerät, der Methoden-Code und die Seitenzahl eingetragen sind.

Auf der **Titelseite** ist direkt unter der Kopfzeile das **Einführungsdatum der Methode** angegeben. Es folgt die zu bestimmende Elementform und der **Messbereich** der Methode. Dieser wird dargestellt durch die **Nachweisgrenze**, die **Bestimmungsgrenze** und die **obere Messgrenze**.

Da für verschiedene Probenmatrices (z.B. Wasser, Aufschlusslösung, Salzextrakt) oft unterschiedliche Elementbestimmungsmethoden nötig sind, werden in einer nach **Boden, Humus, Pflanze und Wasser** unterteilten Tabelle diejenigen **Untersuchungsmethoden** aufgelistet, für die die beschriebene Elementbestimmungsmethode geeignet ist. (So müssen z.B. Pflanzenproben, an denen Schwermetall-Gehalte bestimmt werden sollen, mit metallabriefreien Mühlen gemahlen und mit einem für Schwermetalle geeigneten Aufschlussverfahren in Lösung gebracht worden sein.)

Es folgt eine Tabelle, in der **Methodenverweise** gegeben werden. Wenn die Elementbestimmungsmethode normgerecht ist oder in Anlehnung an eine **Norm** (DIN, EN, ISO) entwickelt wurde, so ist die entsprechende Norm in der 1. Zeile der Tabelle angegeben. In der 2. Zeile ist angegeben, welcher Methode des **Handbuchs Forstliche Analytik (HFA)** die Elementbestimmungsmethode entspricht. In Zeile 3 ist der aus dem HFA, Teil E ableitbare **Methoden-Code** angegeben.

Weiterhin ist auf der Titelseite eine kurze **Beschreibung des physikalischen Prinzips bzw. der chemischen Reaktionen** der Methode und eine Darstellung möglicher **Störungen** bei der Methode dargestellt.

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** zur Methode angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung und die **Sammelanhänge** im **Band 78** hinter den Methodenbeschreibungen. Die **Kurzanleitungen** werden in einem weiteren Band später veröffentlicht.

Auf den folgenden Seiten der Methodenbeschreibung sind in stets gleicher Reihenfolge die nachfolgenden Unterabschnitte zu finden:

- **Analysengeräte und Zubehör**
- **Chemikalien**
- **Lösungen**
- **Eichung/Standards**
- **Durchführung**
- **Qualitätskontrolle**
- **Auswertung/Datendokumentation**

Im Abschnitt **Analysengeräte und Zubehör** ist jeweils der genaue Gerätetyp mit allen Zusatzgeräten wie Probenehmer oder Dilutoren sowie die zugehörige Geräte-Software

beschrieben. Des Weiteren sind hier wichtige, methodenspezifische Detail-Angaben wie Art des Brenners, Graphitrohrtyp, Zerstäubertyp usw. zu finden.

Im Abschnitt **Chemikalien** sind alle für die Durchführung der Methode wie auch für Spül- oder Reinigungsarbeiten benötigte Chemikalien in der handelsüblichen Form aufgelistet.

Die daraus anzusetzenden Lösungen und Gemische sind im Abschnitt **Lösungen** mit genauen Herstellungsvorschriften aufgeführt.

Im Abschnitt **Eichung/Standards** sind im Unterabschnitt **Stammlösungen** die Herstellungsvorschriften für die Lösungen angegeben, aus denen die Standards hergestellt werden. Bei manchen Methoden (z.B. ICP-Methoden) gibt es den Abschnitt **Standardlösungen**, in dem die genaue Herstellung der Standards beschrieben ist. Es folgen Tabellen für die zu verwendende **Standardreihe** und die **Kontrollstandards**, mit denen die Eichung und die Messungen im Laufe des Arbeitstages überprüft werden. Werden an einem Gerät mehrere Elemente gleichzeitig oder direkt nacheinander bestimmt, so ist die Verwendung von Mehrelement-Standards sinnvoll. In diesem Fall sind in einer eigenen Tabelle die Standardzusammensetzungen für die **Mehrelementbestimmung** aufgelistet. Nach den Tabellen folgen Angaben zum Extinktions-Sollwert eines ausgewählten Standards. Hiermit kann die Geräteeinstellung überprüft werden. Schließlich sind noch Hinweise zur Matrix-Anpassung von Standards und Proben sowie Lagerungshinweise aufgeführt.

Die genaue Durchführung der Analysen ist im Abschnitt **Durchführung** beschrieben. Bei vielen Methoden wird hier auf die jeweilige Gerätekurzanleitung verwiesen. Da diese jedoch meist für mehrere Methoden gilt, sind die methodenspezifischen Angaben als Ergänzung der Gerätekurzanleitung in diesem Abschnitt dargestellt. Gibt es keine eigene Gerätekurzanleitung für das zu benutzende Gerät, so findet man die Angaben zur Gerätebedienung im Abschnitt Durchführung. Besonders wichtige Durchführungshinweise sind mit "**Achtung**" hervorgehoben.

Im Abschnitt **Qualitätskontrolle** sind in einer Tabelle alle durchzuführenden Qualitätskontrollen mit Verweis auf die Methodenvorschriften aufgelistet. Über die Methodenvorschrift hinausgehende Detailfestlegungen wie verwendete Kontrollstandards, erlaubt prozentuale Abweichungen u.s.w. sind in der Spalte "Durchführung" zusammengestellt.

Der letzte Abschnitt **Auswertung/Datendokumentation** beschreibt, welche Messergebnisse wo und wie festzuhalten sind bzw. welches Datenverarbeitungsprogramm für die Datenkontrolle, -Übertragung und -Sicherung verwendet werden muss. Bei Verwendung solcher Programme wird auf die jeweilige Gerätekurzanleitung Datenverarbeitung verwiesen. Diese Anleitungen werden im gleichen Band wie die Gerätekurzanleitungen veröffentlicht.

In den Anhängen am Ende der Methode sind unterschiedliche Detailinformationen zur Methode angegeben. Dies können Chromatogramme, Geräteparameter, Spektren, Fließschemata bei Cont.-Flow-Methoden u. ä. sein. Auf die Anhänge ist im Methodentext an der jeweiligen Stelle verwiesen.

In den folgenden 3 Tabellen sind die **verwendeten Abkürzungen** für Analysengeräte (Tabelle 1), für die Untersuchungsverfahren (Tabelle 2) und für die Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren (Tabelle 3) aufgelistet.

Tabelle 1: verwendete Abkürzungen für Analysengeräte

| Abkürzung | Gerät |
|------------------|--|
| AAS | Atomabsorptionsspektrophotometer AAS(G): mit Graphitrohrföfen-Atomisierung AAS(FI): mit Flammen-Atomisierung |
| CFC | Continuous-Flow-Colorimeter |
| CFE | Continuous-Flow-Elektrochemie |
| CNS | Elementaranalysator für C, N und S |
| GC | Gaschromatograph |
| IC | Ionenchromatograph |
| ICP | Induktiv-gekoppeltes Plasma-Spektrophotometer |
| LFM | Leitfähigkeitsmessgerät |
| PHM | pH-Meter |
| SCH | Scheibler-Apparatur zur CO ₂ -Bestimmung |
| TIT | Titratör für pH- und Leitfähigkeitstirrationen |
| TOC | Total-Organic-Carbon-Analysator |
| TN | Total-Nitrogen-Analysator |
| WG | Waage |

Tabelle 2: Abkürzungen für Untersuchungsmethoden

| Abkürzung | Untersuchungsverfahren |
|------------------|---|
| ANULL | ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Flüssige Proben) |
| ANULLIC | ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Flüssige Proben, bei denen u.a. mit Ionenchromatographie gemessen wird) |
| ATNULL | ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Festproben) |
| AKE | effektive Austauschkapazitäts-Bestimmung |
| AKEG | Europäische Methode zur Austauschkapazitätsbestimmung |
| AKH | Austauschkapazitätsbestimmung an Humusproben |
| AKT | totale (potentielle) Austauschkapazitäts-Bestimmung |
| BGW | Blattgewicht |
| BNK | Basen-Neutralisierungs-Kapazitäts-Bestimmung |
| Clges | Gesamt-Chlor-Bestimmung |
| CNMIK | C- und N-Bestimmung der mikrobiellen Biomasse |
| CO2ATM | CO ₂ -Atmung |
| DAN | Druckaufschluss mit Salpetersäure |
| DANF | Druckaufschluss mit Salpeter- und Flußsäure |
| EXT1:2H2O | wässriger 1:2-Extrakt |
| EXT1:2ALKP | Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion im wässrigen 1:2-Extrakt |
| EXTEDTA | EDTA-Extrakt |
| EXTOX | Oxalat-Extrakt |
| FBA | Feinbodenanteil-Bestimmung |
| GBL | Gleichgewichts-Bodenlösung |
| GBLALKP | Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion in der GBL |
| Nmin | Bestimmung der mineralischen Stickstoff-Fraktion |
| NGW | Nadelgewicht |
| KOMPAL | Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion |
| OAKW | offener Aufschluss mit Königswasser |
| OAKWEG | Europäische Variante des offenen Aufschlusses mit Königswasser |
| PHH2O | pH-Bestimmung in wässriger Suspension |
| PHKCl | pH-Bestimmung in KCl-Suspension |
| PHCaCl2 | pH-Bestimmung in CaCl ₂ -Suspension |
| TRD | Trockenraumdichte-Bestimmung |
| WGH | Wassergehalts-Bestimmung |

Tabelle 3: Abkürzungen für Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren

| Abkürzung | Probenvorbereitungs- oder Lagerungsverfahren |
|------------------|---|
| F | Filtration |
| L | Lagerung |
| M | Mahlen mit verschiedenen Mühlen |
| S | Sieben |
| SM | Probenvorbehandlung von Wasserproben, in denen Schwermetalle (SM) gemessen werden |
| T | Trocknung/Homogenisieren/Sortieren |
| M/SB | Mühle/Sieb für Bodenproben geeignet |
| M/SP | Mühle/Sieb für Pflanzen(Humus)proben geeignet |
| M/SBP | Mühle/Sieb für Boden-und Pflanzenproben geeignet |

Hinweis:

Die Methoden-Bände sind so gedruckt, dass jede neue Methode mit einer ungeraden Seitenzahl beginnt. Bei Entfernung der Verleimung kann die Methodensammlung auch als Loseblatt-Sammlung verwendet werden. Daher sind bei neuen Methoden-Versionen nicht nur die Änderungen, sondern der vollständige Methodentext abgedruckt. Die neuen Methoden bzw. Methodenversionen der Ergänzungs-Bände können in die Loseblattsammlung eingeordnet werden.

Liste der alten und der zwischen dem 1.1.99 und dem 31.12.08 neu hinzugekommenen Elementbestimmungsmethoden
(neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)

| Element | Elementbestimmungsmethode | gültig von | gültig bis |
|----------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| Al | AlAlgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Al | AlAlgesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.06.2002 |
| Al | AlAlgesAAS6.1 | 01.11.2001 | |
| Al | AlAlgesAAS7.1 | 15.11.2001 | |
| Al | AlAlgesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Al | AlAlgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| Al | AlAlgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Al | AlAlgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Al | AlAlgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Al | AlAlgesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.11.1998 |
| Al | AlAlgesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2002 |
| Al | AlAlgesICP4.1 | 01.04.1998 | 15.09.1998 |
| Al | AlAlgesICP4.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Al | AlAlgesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Al | AlAlgesICP7.1 | 15.02.2003 | 28.02.2006 |
| Al | AlAlgesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| Al | AlAlgesICP7.3 | 01.03.2008 | |
| Al | AlAlgesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.06.2005 |
| Al | AlAlgesICP8.2 | 01.05.2005 | |
| Al | AlAlgesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| Al | AlAlgesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Al | AlAlgesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Al | AlAlgesICP18.1 | 01.10.2006 | |
| AlK | ALK37TIT1.1 | 01.01.2000 | |
| AlK | ALK40TIT1.1 | 01.01.2000 | |
| AlK | ALK43TIT1.1 | 01.01.2000 | |
| AlK | ALK45TIT1.1 | 01.01.2000 | |
| AlK | Alkalinität -43 | 01.01.2000 | |
| AlK | Alkalinität -45 | 01.01.2000 | |
| AlK | Alkalinität-Gran | 01.01.2000 | |
| As | AsAsgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| As | AsAsgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| As | AsAsgesICP3.1 | 01.11.1998 | 31.12.2005 |
| Ba | BaBagesICP1.1 | 01.04.1992 | 01.11.1998 |
| Ba | BaBagesICP1.2 | 01.11.1998 | 31.12.2002 |
| Ba | BaBagesICP2.1 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Ba | BaBagesICP8.1 | 01.01.2004 | 01.06.2005 |
| Ba | BaBagesICP8.2 | 01.05.2005 | |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Ba | BaBagesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| Ba | BaBagesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| C | CCanorgTOC1.1 | 01.01.1989 | |
| C | CCanorgTOC2.1 | 01.10.1991 | 01.04.1994 |
| C | CCanorgTOC2.2 | 01.04.1994 | 01.06.1997 |
| C | CCanorgTOC2.3 | 01.06.1997 | 31.12.1999 |
| C | CCanorgTOC3.1 | 01.01.1999 | 14.12.2007 |
| C | CCanorgTOC3.2 | 15.12.2007 | |
| C | CCgesCNS1.1 | 01.01.1989 | 01.10.1995 |
| C | CCgesCNS1.2 | 01.10.1995 | 31.12.1997 |
| C | CCgesCNS2.1 | 01.02.1996 | 01.10.1997 |
| C | CCgesCNS2.2 | 01.10.1997 | 30.11.2004 |
| C | CCgesCNS3.1 | 01.10.1997 | 30.11.2004 |
| C | CCgesCNS5.1 | 20.08.2004 | |
| C | CCgesTOC1.1 | 01.01.1989 | |
| C | CCgesTOC2.1 | 01.10.1991 | 01.04.1994 |
| C | CCgesTOC2.2 | 01.04.1994 | 01.06.1997 |
| C | CCgesTOC2.3 | 01.06.1997 | 31.12.1999 |
| C | CCgesTOC3.1 | 01.01.1999 | 31.10.1999 |
| C | CCgesTOC3.2 | 01.11.1999 | 14.12.2007 |
| C | CCgesTOC3.3 | 15.12.2007 | |
| C | CCgesTOC4.1 | 28.08.2008 | |
| C | CCO2GC1.1 | 01.06.1996 | |
| C | CCO3CNS1.1 | 20.08.2004 | |
| C | CCO3DRU1.1 | 01.01.2004 | |
| C | CCO3SCH1.1 | 01.01.1993 | 01.01.1997 |
| C | CCO3SCH1.2 | 01.01.1997 | |
| C | CCorgCNS1.1 | 01.01.2000 | 30.11.2003 |
| C | CCorgCNS2.1 | 20.08.2004 | 01.11.2007 |
| | Corg berechnet | 01.01.1989 | |
| C | CCorgTOC2.1 | 01.01.1999 | 14.12.2007 |
| C | CCorgTOC2.2 | 15.12.2007 | |
| Ca | CaCagesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Ca | CaCagesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.06.2002 |
| Ca | CaCagesAAS6.1 | 01.11.2001 | |
| Ca | CaCagesAAS7.1 | 15.11.2001 | |
| Ca | CaCagesIC2.1 | 15.12.2007 | |
| Ca | CaCagesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Ca | CaCagesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| Ca | CaCagesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Ca | CaCagesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Ca | CaCagesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Ca | CaCagesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.11.1998 |
| Ca | CaCagesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2002 |
| Ca | CaCagesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.11.1998 |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Ca | CaCagesICP4.2 | 15.06.1998 | 01.10.2006 |
| Ca | CaCagesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Ca | CaCagesICP6.1 | 01.07.2000 | 30.06.2006 |
| Ca | CaCagesICP7.1 | 15.02.2003 | 28.02.2006 |
| Ca | CaCagesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| Ca | CaCagesICP7.3 | 01.03.2008 | |
| Ca | CaCagesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.06.2005 |
| Ca | CaCagesICP8.2 | 01.05.2005 | |
| Ca | CaCagesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| Ca | CaCagesICP13.1 | 01.03.2004 | |
| Ca | CaCagesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Ca | CaCagesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Cd | CdCdgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.11.1996 |
| Cd | CdCdgesAAS1.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Cd | CdCdgesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1996 |
| Cd | CdCdgesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Cd | CdCdgesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.11.1993 |
| Cd | CdCdgesAAS3.2 | 01.01.1993 | 01.07.1994 |
| Cd | CdCdgesAAS4.1 | 01.07.1994 | 01.11.1996 |
| Cd | CdCdgesAAS4.2 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Cd | CdCdgesAAS5.1 | 01.01.1997 | 31.12.2002 |
| Cd | CdCdgesAAS8.1 | 01.02.2005 | |
| Cd | CdCdgesICP1.1 | 01.05.1994 | 01.01.1997 |
| Cd | CdCdgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Cd | CdCdgesICP2.2 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Cd | CdCdgesICP2.3 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Cd | CdCdgesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Cd | CdCdgesICP3.2 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Cd | CdCdgesICP4.1 | 01.01.2001 | 30.06.2006 |
| Cd | CdCdgesICP8.1 | 10.03.2003 | |
| Cd | CdCdgesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Cd | CdCdgesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Cd | CdCdgesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Cd | CdCdgesICP17.1 | 01.10.2006 | |
| Cl | CICICFC1.1 | 01.01.1989 | 01.03.1991 |
| Cl | CICICFC1.2 | 01.03.1991 | 01.03.1994 |
| Cl | CICICFC1.3 | 01.03.1994 | 01.02.1995 |
| Cl | CICICFC1.4 | 01.02.1995 | 01.01.1996 |
| Cl | CICICFC1.5 | 15.05.1996 | 31.12.2003 |
| Cl | CICICFE1.1 | 15.05.1996 | 31.12.2000 |
| Cl | CICICFE2.1 | 01.07.1997 | 30.11.1999 |
| Cl | CICICFE2.2 | 01.12.1999 | 31.12.2003 |
| Cl | CICICFE3.1 | 01.06.1999 | 30.11.1999 |
| Cl | CICICFE3.2 | 01.12.1999 | |
| Cl | CICIIC1.1 | 01.08.1992 | 31.12.1998 |

| CI | CICIIC2.1 | 15.12.2007 | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Co | CoCogesAAS1.1 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Co | CoCogesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.01.1996 |
| Co | CoCogesAAS2.2 | 01.01.1996 | 01.06.2002 |
| Co | CoCogesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.07.1994 |
| Co | CoCogesAAS4.1 | 01.07.1994 | 31.12.2002 |
| Co | CoCogesAAS4.2 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Co | CoCogesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Co | CoCogesICP2.2 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Co | CoCogesICP2.3 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Co | CoCogesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Co | CoCogesICP3.2 | 01.07.2000 | 30.06.2006 |
| Co | CoCogesICP4.1 | 01.01.2001 | 01.10.2006 |
| Co | CoCogesICP8.1 | 10.03.2003 | |
| Co | CoCogesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Co | CoCogesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Co | CoCogesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Co | CoCogesICP17.1 | 01.10.2006 | |
| Cr | CrCrgesAAS1.1 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Cr | CrCrgesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1996 |
| Cr | CrCrgesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Cr | CrCrgesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.07.1994 |
| Cr | CrCrgesAAS4.1 | 01.07.1994 | 31.12.2002 |
| Cr | CrCrgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Cr | CrCrgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Cr | CrCrgesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2006 |
| Cr | CrCrgesICP4.1 | 01.01.2001 | 01.10.2006 |
| Cr | CrCrgesICP8.1 | 10.03.2003 | |
| Cr | CrCrgesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Cr | CrCrgesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Cr | CrCrgesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Cr | CrCrgesICP17.1 | 01.10.2006 | |
| Cu | CuCugesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.11.1996 |
| Cu | CuCugesAAS1.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Cu | CuCugesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1996 |
| Cu | CuCugesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Cu | CuCugesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.11.1992 |
| Cu | CuCugesAAS4.1 | 01.11.1992 | 01.07.1994 |
| Cu | CuCugesAAS5.1 | 01.07.1994 | 01.11.1996 |
| Cu | CuCugesAAS5.2 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Cu | CuCugesAAS8.1 | 01.02.2005 | |
| Cu | CuCugesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Cu | CuCugesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.01.1997 |
| Cu | CuCugesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Cu | CuCugesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Cu | CuCugesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Cu | CuCugesICP3.2 | 01.07.2000 | 30.06.2006 |
| Cu | CuCugesICP4.1 | 01.01.2001 | 01.10.2006 |
| Cu | CuCugesICP8.1 | 10.03.2003 | |
| Cu | CuCugesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Cu | CuCugesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Cu | CuCugesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Cu | CuCugesICP17.1 | 01.10.2006 | |
| Fe | FeFegesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Fe | FeFegesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.06.2002 |
| Fe | FeFegesAAS6.1 | 01.11.2001 | |
| Fe | FeFegesAAS7.1 | 15.11.2001 | |
| Fe | FeFegesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Fe | FeFegesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| Fe | FeFegesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Fe | FeFegesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Fe | FeFegesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Fe | FeFegesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.11.1998 |
| Fe | FeFegesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2002 |
| Fe | FeFegesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.11.1998 |
| Fe | FeFegesICP4.2 | 01.11.1998 | 30.06.2006 |
| Fe | FeFegesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Fe | FeFegesICP7.1 | 15.02.2003 | 28.02.2006 |
| Fe | FeFegesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| Fe | FeFegesICP7.3 | 01.03.2008 | |
| Fe | FeFegesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.06.2005 |
| Fe | FeFegesICP8.2 | 01.05.2005 | |
| Fe | FeFegesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| Fe | FeFegesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Fe | FeFegesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Fe | FeFegesICP18.1 | 01.10.2006 | |
| F | FFIC2.1 | 15.12.2007 | |
| H | HH+PHM1.1 | 01.01.1989 | 01.03.1996 |
| H | HH+PHM1.2 | 01.03.1996 | 01.03.1997 |
| H | HH+PHM1.3 | 01.03.1997 | 31.01.2000 |
| H | HH+PHM1.4 | 01.02.2000 | |
| H | HH+PHM2.1 | 01.11.1995 | 01.03.1996 |
| H | HH+PHM3.1 | 01.03.1996 | 31.12.1996 |
| H | HH+PHM4.1 | 01.01.2000 | |
| H | HH+1PHM4.1 | 01.01.2001 | |
| H | HH+2PHM4.1 | 01.01.2001 | |
| H | HH+PHM5.1 | 01.01.2000 | |
| H | HH+PHM6.1 | 01.06.2006 | |
| H | HH+PHM7.1 | 01.06.2006 | |

| | | | |
|-----------|----------------------|-------------------|-------------------|
| H | HH+TIT1.1 | 01.05.1989 | 31.12.1993 |
| H | HH+1PHM1.1 | 01.01.1989 | |
| H | HH+2PHM1.1 | 01.01.1989 | |
| K | KKgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| K | KKgesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.06.2002 |
| K | KKgesAAS6.1 | 01.11.2001 | |
| K | KKgesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.03.2003 |
| K | KKgesAAS7.2 | 01.03.2003 | |
| K | KKgesIC2.1 | 15.12.2007 | |
| K | KKgesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| K | KKgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| K | KKgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| K | KKgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.08.1998 |
| K | KKgesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.11.1998 |
| K | KKgesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2002 |
| K | KKgesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.11.1998 |
| K | KKgesICP4.2 | 01.11.1998 | 30.06.2006 |
| K | KKgesICP5.1 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| K | KKgesICP7.1 | 15.02.2003 | 28.02.2006 |
| K | KKgesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| K | KKgesICP7.3 | 01.03.2008 | |
| K | KKgesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.06.2005 |
| K | KKgesICP8.2 | 01.05.2005 | |
| K | KKgesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| K | KKgesICP13.1 | 01.03.2004 | |
| K | KKgesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| K | KKgesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| LF | LFLFCFC1.1 | 01.03.2000 | 31.12.2003 |
| LF | LFLFLFM1.1 | 01.01.1989 | 31.05.1997 |
| LF | LFLFLFM1.2 | 01.06.1997 | |
| LF | LFLFLFM2.1 | 01.06.2006 | |
| LF | LFLFTIT1.1 | 01.05.1989 | 31.12.2000 |
| Mg | MgMggesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Mg | MgMggesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.08.1993 |
| Mg | MgMggesAAS2.2 | 01.08.1993 | 01.06.2002 |
| Mg | MgMggesAAS6.1 | 01.11.2001 | |
| Mg | MgMggesAAS7.1 | 15.11.2001 | |
| Mg | MgMggesIC2.1 | 15.12.2007 | |
| Mg | MgMggesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Mg | MgMggesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| Mg | MgMggesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Mg | MgMggesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Mg | MgMggesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Mg | MgMggesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.11.1998 |
| Mg | MgMggesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2002 |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Mg | MgMggesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.11.1998 |
| Mg | MgMggesICP4.2 | 01.11.1998 | 30.06.2006 |
| Mg | MgMggesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Mg | MgMggesICP6.1 | 01.07.2000 | 30.06.2006 |
| Mg | MgMggesICP7.1 | 15.02.2003 | 28.02.2006 |
| Mg | MgMggesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| Mg | MgMggesICP7.3 | 01.03.2008 | |
| Mg | MgMggesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.06.2005 |
| Mg | MgMggesICP8.2 | 01.05.2005 | |
| Mg | MgMggesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| Mg | MgMggesICP13.1 | 01.03.2004 | |
| Mg | MgMggesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Mg | MgMggesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Mn | MnMngesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Mn | MnMngesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.06.2002 |
| Mn | MnMngesAAS6.1 | 01.11.2001 | |
| Mn | MnMngesAAS7.1 | 15.11.2001 | |
| Mn | MnMngesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Mn | MnMngesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| Mn | MnMngesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Mn | MnMngesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Mn | MnMngesICP2.2 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Mn | MnMngesICP2.3 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Mn | MnMngesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.11.1998 |
| Mn | MnMngesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2002 |
| Mn | MnMngesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.11.1998 |
| Mn | MnMngesICP4.2 | 01.11.1998 | 30.06.2006 |
| Mn | MnMngesICP5.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Mn | MnMngesICP5.2 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Mn | MnMngesICP7.1 | 15.02.2003 | 28.02.2006 |
| Mn | MnMngesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| Mn | MnMngesICP7.3 | 01.03.2008 | |
| Mn | MnMngesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.06.2005 |
| Mn | MnMngesICP8.2 | 01.05.2005 | |
| Mn | MnMngesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| Mn | MnMngesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Mn | MnMngesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| N | NNgesCFC1.1 | 01.01.1989 | 01.12.1994 |
| N | NNgesCFC1.2 | 01.12.1994 | 31.01.1995 |
| N | NNgesCFC2.1 | 01.02.1995 | 31.12.1997 |
| N | NNgesCFC3.1 | 01.04.1996 | 01.09.1996 |
| N | NNgesCFC3.2 | 01.09.1996 | 31.12.1997 |
| N | NNgesCFC4.1 | 01.07.1997 | 30.11.1999 |
| N | NNgesCFC4.2 | 01.12.1999 | 31.12.2003 |
| N | NNgesCFC5.1 | 01.06.1999 | 30.11.1999 |

| | | | |
|----------|--------------------|-------------------|-------------------|
| N | NNgesCNS1.1 | 01.01.1989 | 01.10.1995 |
| N | NNgesCNS1.2 | 01.10.1995 | 31.12.1997 |
| N | NNgesCNS2.1 | 01.02.1996 | 01.10.1997 |
| N | NNgesCNS2.2 | 01.10.1997 | 30.11.2004 |
| N | NNgesCNS3.1 | 01.09.1997 | 30.11.2004 |
| N | NNgesCNS5.1 | 20.08.2004 | |
| N | NNgesTOC1.1 | 01.11.1999 | 01.12.1999 |
| N | NNgesTOC2.1 | 01.12.1999 | 14.12.2007 |
| N | NNgesTOC2.2 | 15.12.2007 | |
| N | NNgesTOC3.1 | 28.08.2008 | |
| N | NNH4CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.03.1991 |
| N | NNH4CFC1.2 | 01.03.1991 | 01.12.1993 |
| N | NNH4CFC1.3 | 01.12.1993 | 01.11.1994 |
| N | NNH4CFC1.4 | 01.11.1994 | 31.01.1997 |
| N | NNH4CFC2.1 | 01.02.1995 | 31.08.1996 |
| N | NNH4CFC2.2 | 01.09.1996 | 30.06.1997 |
| N | NNH4CFC3.1 | 01.07.1997 | 31.12.2003 |
| N | NNH4CFC3.2 | 01.12.1999 | 31.12.2003 |
| N | NNH4CFC4.1 | 01.06.1999 | 30.11.1999 |
| N | NNH4CFC4.2 | 01.12.1999 | 15.02.2006 |
| N | NNH4CFC4.3 | 15.01.2006 | 28.02.2007 |
| N | NNH4CFC5.1 | 01.11.2004 | 28.02.2007 |
| N | NNH4CFC6.1 | 01.03.2007 | |
| N | NNH4CFC7.1 | 01.03.2007 | |
| N | NNH4IC1.1 | 01.08.1992 | 31.12.1998 |
| N | NNH4IC2.1 | 15.12.2007 | |
| N | NNO2+3CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.10.1989 |
| N | NNO2+3CFC1.2 | 01.01.1991 | 31.12.1992 |
| N | NNO2+3CFC2.1 | 01.10.1989 | 01.03.1991 |
| N | NNO2+3CFC2.2 | 01.03.1991 | 01.11.1994 |
| N | NNO2+3CFC2.3 | 01.11.1994 | 01.09.1995 |
| N | NNO2+3CFC2.4 | 01.09.1995 | 31.12.2008 |
| N | NNO2+3CFC3.1 | 01.02.1995 | 01.09.1995 |
| N | NNO2+3CFC3.2 | 01.09.1995 | 31.08.1996 |
| N | NNO2+3CFC3.3 | 01.09.1996 | 30.06.1997 |
| N | NNO2+3CFC4.1 | 01.07.1997 | 30.11.1999 |
| N | NNO2IC2.1 | 01.01.2008 | |
| N | NNO3CFC4.2 | 01.12.1999 | 31.12.2003 |
| N | NNO3CFC5.1 | 01.06.1999 | 30.11.1999 |
| N | NNO3CFC5.2 | 01.12.1999 | 28.02.2006 |
| N | NNO3CFC5.3 | 15.01.2006 | 28.02.2007 |
| N | NNO3CFC5.4 | 01.03.2007 | |
| N | NNO3CFC6.1 | 01.11.2004 | 28.02.2007 |
| N | NNO3CFC6.2 | 01.03.2007 | |
| N | NNO3IC1.1 | 01.08.1992 | 31.12.1998 |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| N | NNO3IC2.1 | 15.12.2007 | |
| Na | NaNagesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Na | NaNagesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.06.2002 |
| Na | NaNagesAAS6.1 | 01.11.2001 | |
| Na | NaNagesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.03.2003 |
| Na | NaNagesAAS7.2 | 01.03.2003 | |
| Na | NaNagesIC2.1 | 15.12.2007 | |
| Na | NaNagesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Na | NaNagesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| Na | NaNagesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Na | NaNagesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.08.1998 |
| Na | NaNagesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.11.1998 |
| Na | NaNagesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2002 |
| Na | NaNagesICP4.2 | 01.11.1998 | 30.06.2006 |
| Na | NaNagesICP5.1 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Na | NaNagesICP7.1 | 15.02.2003 | 28.02.2006 |
| Na | NaNagesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| Na | NaNagesICP7.3 | 01.03.2008 | |
| Na | NaNagesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.06.2005 |
| Na | NaNagesICP8.2 | 01.05.2005 | |
| Na | NaNagesICP10.1 | 01.01.2004 | |
| Na | NaNagesICP13.1 | 01.03.2004 | |
| Na | NaNagesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Na | NaNagesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Ni | NiNigesAAS1.1 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Ni | NiNigesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1996 |
| Ni | NiNigesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Ni | NiNigesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.07.1994 |
| Ni | NiNigesAAS4.1 | 01.07.1994 | 31.12.2002 |
| Ni | NiNigesAAS4.2 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Ni | NiNigesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Ni | NiNigesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| Ni | NiNigesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Ni | NiNigesICP3.2 | 01.07.2000 | 30.06.2006 |
| Ni | NiNigesICP4.1 | 01.01.2001 | 01.10.2006 |
| Ni | NiNigesICP8.1 | 10.03.2003 | |
| Ni | NiNigesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Ni | NiNigesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Ni | NiNigesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Ni | NiNigesICP17.1 | 01.10.2006 | |
| P | PPgesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| P | PPgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| P | PPgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| P | PPgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| P | PPgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| P | PPgeslCP3.1 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| P | PPO4CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.03.1991 |
| P | PPO4CFC1.2 | 01.03.1991 | 01.02.1995 |
| P | PPO4CFC2.1 | 01.01.1989 | 01.10.1990 |
| P | PPO4CFC2.2 | 01.10.1990 | 01.02.1995 |
| P | PPO4IC1.1 | 01.08.1992 | 31.12.1998 |
| P | PPO4IC2.1 | 15.12.2007 | |
| P | PPgeslCP7.1 | 15.02.2003 | 01.04.2006 |
| P | PPgeslCP7.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| P | PPgeslCP7.3 | 01.03.2008 | |
| P | PPgeslCP8.1 | 10.03.2003 | 01.05.2005 |
| P | PPgeslCP8.2 | 01.05.2005 | |
| P | PPgeslCP9.1 | 01.09.2003 | 01.06.2005 |
| P | PPgeslCP15.1 | 01.10.2006 | |
| P | PPgeslCP16.1 | 01.02.2007 | |
| P | PO4 berechnet | 01.01.1989 | |
| Pb | PbPbgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.11.1996 |
| Pb | PbPbgesAAS1.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Pb | PbPbgesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1996 |
| Pb | PbPbgesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Pb | PbPbgesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.11.1993 |
| Pb | PbPbgesAAS3.2 | 01.11.1993 | 01.07.1994 |
| Pb | PbPbgesAAS4.1 | 01.07.1994 | 01.11.1996 |
| Pb | PbPbgesAAS4.2 | 01.11.1996 | 31.12.2002 |
| Pb | PbPbgesAAS8.1 | 01.02.2005 | |
| Pb | PbPbgeslCP1.1 | 01.06.1993 | 01.05.1994 |
| Pb | PbPbgeslCP1.2 | 01.05.1994 | 15.03.1995 |
| Pb | PbPbgeslCP1.3 | 15.03.1995 | 01.01.1997 |
| Pb | PbPbgeslCP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Pb | PbPbgeslCP2.2 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Pb | PbPbgeslCP2.3 | 01.07.2000 | 30.06.2006 |
| Pb | PbPbgeslCP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Pb | PbPbgeslCP3.2 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Pb | PbPbgeslCP4.1 | 01.01.2001 | 30.06.2006 |
| Pb | PbPbgeslCP8.1 | 10.03.2004 | |
| Pb | PbPbgeslCP14.1 | 01.09.2006 | |
| Pb | PbPbgeslCP15.1 | 01.10.2006 | |
| Pb | PbPbgeslCP16.1 | 01.02.2007 | |
| Pb | PbPbgeslCP17.1 | 01.10.2006 | |
| Si | SiSigesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Si | SiSigeslCP1.1 | 01.01.1990 | 01.05.1994 |
| Si | SiSigeslCP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| Si | SiSigeslCP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Si | SiSiO2WG1.1 | 01.01.1989 | |
| Sr | SrSrgeslCP1.1 | 01.07.1994 | 31.12.2002 |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| S | SSgesCNS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.1997 |
| S | SSgesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| S | SSgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| S | SSgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| S | SSgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| S | SSgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.10.2006 |
| S | SSgesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2006 |
| S | SSgesICP7.1 | 15.02.2003 | 31.08.2003 |
| S | SSgesICP7.2 | 01.09.2003 | 31.12.2003 |
| S | SSgesICP8.1 | 10.03.2003 | 31.08.2003 |
| S | SSgesICP8.2 | 01.09.2003 | 31.12.2003 |
| S | SSgesICP9.1 | 01.09.2003 | 31.12.2003 |
| S | SSgesICP10.1 | 01.01.2004 | 01.04.2006 |
| S | SSgesICP10.2 | 01.03.2006 | 01.03.2008 |
| S | SSgesICP10.3 | 01.03.2008 | |
| S | SSgesICP11.1 | 01.01.2004 | 01.06.2005 |
| S | SSgesICP11.2 | 01.05.2005 | |
| S | SSgesICP12.1 | 01.01.2004 | |
| S | SSgesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| S | SSgesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| S | SSO4CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.03.1991 |
| S | SSO4CFC1.2 | 01.03.1991 | 01.06.1993 |
| S | SSO4IC1.1 | 01.08.1992 | 31.12.1998 |
| S | SSO4IC2.1 | 15.12.2007 | |
| S | SO4 berechnet | 02.02.2000 | |
| Ti | TiTigesICP1.1 | 01.11.1998 | 01.11.1999 |
| Ti | TiTigesICP2.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Ti | TiTigesICP2.2 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Ti | TiTigesICP8.1 | 01.05.2005 | |
| Ti | TiTigesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Zn | ZnZngesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.11.1996 |
| Zn | ZnZngesAAS1.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Zn | ZnZngesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1996 |
| Zn | ZnZngesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.06.2002 |
| Zn | ZnZngesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Zn | ZnZngesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.01.1997 |
| Zn | ZnZngesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Zn | ZnZngesICP2.2 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Zn | ZnZngesICP2.3 | 01.07.2000 | 01.10.2006 |
| Zn | ZnZngesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Zn | ZnZngesICP3.2 | 01.07.2000 | 30.06.2006 |
| Zn | ZnZngesICP4.1 | 01.01.2001 | 01.10.2006 |
| Zn | ZnZngesICP8.1 | 10.03.2003 | |
| Zn | ZnZngesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Zn | ZnZngesICP15.1 | 01.10.2006 | |

| | | | |
|-----------|-----------------------|-------------------|--|
| Zn | ZnZngesICP16.1 | 01.02.2007 | |
| Zn | ZnZngesICP17.1 | 01.10.2006 | |

ELEMENTBESTIMMUNGSMETHODEN

AI - CI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Al | Alges | AAS(Fl) | AlAlgesAAS6.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.11.2001

ALUMINIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|-----|------|-----|
| ANULL, KOMPAL1.1, GBL1.1, GBLALKP1.1, EXT12H2O1.1, EXT12ALKP1.1 | 0,1 | 0,32 | 20 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | GBL1.1, GBLALKP1.1, EXT12H2O1.1, EXT12ALKP1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL, KOMPAL1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an EN ISO 12020 |
| HFA | D1.1.4.1 |
| HFA-Code | D;1;2;2;1;3;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einer Lachgas/Acetylen-Flamme auf ca. 2900 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch die Flamme geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahelten und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Al wird in der Lachgas/Acetylen-Flamme teilweise ionisiert. Diese Störung kann durch CsCl/La-Zusatz (Schinkel-Lösung) beseitigt werden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(Fl) 4.1 Kurzanleitung AAS-DV2.1 | B. Welz: Atomabsorptionsspektroskopie, Weinheim, 1983 H. Schinkel: Fresenius Z. Anal. Chem. 317 S. 10-26, 1984 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Al | Alges | AAS(FI) | AlAlgesAAS6.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6
 Probengeber AS 52
 Injektionsschalter IS5
 Lachgas-Brennerkopf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel (Fa. Merck). Enthält 10 g/l CsCl und 100 g/l La.

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Stammlösung Standard KOMPAL1.1, GBLALKP1.1, EXT12ALKP1.1: In einen 250 ml-Glas-
 kolben werden 5 ml der 5 g/l Al enthaltenden Stammlösung gegeben, mit
 5 ml Schinkel-Lösung versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 =>100 mg/l Al

Stammlösung Standard ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1: In einen 250 ml-Glaskolben werden je
 2,5 ml Na, Fe, K, Mg und Mn sowie je 5 ml Al und Ca der 5 g/l
 enthaltenden Stammlösungen gegeben, mit 5 ml Schinkel-Lösung ver-
 setzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 =>100 mg/l Al und Ca, 50 mg/l Fe, K, Mg, Mn und Na.

Einzelbestimmung:

Untersuchungsmethode: KOMPAL1.1, GBLALKP1.1, EXT12ALKP1.1

| <u>Standardreihe</u> | |
|----------------------------|--------|
| | [mg/l] |
| Blank: | 0,0 |
| S1: | 5,0 |
| S2: | 10,0 |
| S3: | 15,0 |
| S4: | 20,0 |
| S5: | 25,0 |
| Rekalibrations Standard | 20,0 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Al | Alges | AAS(Fl) | AlAlgesAAS6.1 | 3 |

Al

Einzelbestimmung: **Mehrelementbestimmung:**

Untersuchungsmethode: ANULL, GBL1.1, EXT12H2O.1

| <u>Standardreihe</u> [mg/l] | | K | Na | Al | Ca | Fe | Mg | Mn |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| Blank: | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| S1: | 5,0 | 2,0 | 1,5 | 5,0 | 4,0 | 2,0 | 1,0 | 1,0 |
| S2: | 10,0 | 4,0 | 3,0 | 10,0 | 8,0 | 4,0 | 2,0 | 2,0 |
| S3: | 15,0 | 6,0 | 4,5 | 15,0 | 12,0 | 6,0 | 3,0 | 4,0 |
| S4: | 20,0 | 8,0 | 6,0 | 20,0 | 16,0 | 8,0 | 4,0 | 6,0 |
| S5: | 25,0 | --- | --- | 25,0 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 8,0 |
| Rekalibrations Standard | 20,0 | | | | | | | |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K30 (QC 1) | 10,0 mg/l Al |

| <u>Kalibrier-Daten</u> | |
|------------------------|-----------------|
| R ² | 0,999 |
| Char. Konz. | 0,6 mg/l / 1% A |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (Fl) 4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode AlAlgesAAS6.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Der Blank, der Stammlösungsstandard, der Kontrollstandard, die Verdünnungslösung am Probengeber und die Proben werden im Verhältnis 1:50 mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel versetzt. In die Probengefäße wird zuerst die notwendige Menge Schinkel-Lösung pipettiert und anschließend die Probe zugegeben. Als Verdünnungsfaktor muss in der Probentabelle 1.02 eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Al | Alges | AAS(FI) | AlAlgesAAS6.1 | 4 |

Al

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Quadratische Anpassung der Eichkurve; Bestimmtheitsmass $\geq 0,999$ |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Rekalibration; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Der Standard Wasser HE1 wird alle 50 Proben mitgemessen; erlaubte Abweichung: 5 % |
| Al-Bilanz | QAIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU | Siehe Methodenbeschreibung |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung AAS-2.1) bearbeitet.

Geräteparameter AAS(FI) Analytic Jena Vario6

Spektrometer

| | | | |
|------------------|-------------------|-----------------|-----------|
| Linie | 309.3 nm | Spalt | 1.2 nm |
| Lampen-Typ | HKL | Lampenstrom | 6.0 mA |
| Integrations-Art | wiederh. Mittelw. | Integr. Zeit | 1.5 s |
| PMT | 264.0 V | D2HKL-Strom | 25.2 mA |
| AZ-Zeit | 5.0 s | Peak-Glättung | aus/aus |
| Verzögerung | 5.0 s | Betriebsart | Einstrahl |
| HC/BC-Verst. | 2:4 | HC/BC-Tastverh. | 2:6 |

Flamme

| | | | |
|-----------------|------------|-----------|----------|
| Flamme | C2H2/N20 | | |
| Brenngas-Fluss | 230 NL/h | Ges. Ox. | 405 NL/h |
| Brennertyp | 50 mm | | |
| Br.Höhe | 5 mm | Br.Winkel | 0 ° |
| Zerstäuber-Rate | 7.0 mL/min | | |

Probengeber

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Probengeber | AS52 | Teller-Typ | 89 Positionen |
| Arbeitsweise | manuell | Spülen | nach jeder Probe |
| Spülzeit | 5 s | | |
| Injekt.Schalter | aktiv | Ladezeit | -- |
| Injekt.Zeit | -- | Probenvolumen | 1 mL |
| Verdünnung | automat. Verdünn. | Zugabe Ion.-Puffer | keine Zugabe durch |
| vor Verdünnung | keine Wdh. | Mischgefäß spülen | 1 mal |
| Zugabe Ion.-Puffer | aus | | |

QC-Parameter

| | | | |
|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| QC-Art | Konz.-Kontrolle | | -- |
| QC Kontrollpr.1 | QC 1 | QC Kontrollpr.2 | -- |
| Konz. | 10.000 mg/L | Konz. | -- |
| Fehlergrenze | ±3% | Fehlergrenze | -- |
| Messwiederh. | aus | Reaktion | Rekalib.+Fortsetz. |
| Aufstock-Probe | -- | | |
| Konz. Aufstock-Pr. | -- | Vol. Aufstock-Pr. | -- |
| Kalibr.Std. Nr. | 1 | Erwart. Blindw. Ex | -- |
| | | Reaktion | Marke + Fortsetz. |
| QC Präzision | ein | Fehlergrenzen | -- |
| R%-Kontrolle | markieren | RSD-Grenze | 3.0 % |
| | | R%-Grenze | 4.0 |

Kalibrations-Bedingungen

| | | | |
|--------------------|-------------------|----------------------|---------------|
| Kalib.Verfahren | Standard-Kalibr. | Kalib.-Einheit | mg/L |
| Anzahl Std. | 4 | Umrechnungs-Fak | 1 |
| Art d. Ref.-Proben | -- | Herstellung Std. | durch Sampler |
| | | Blindwertkorr. | aus |
| | | Abgl. vor Bezugslösg | aus |
| | | Rekalibrier-Std. Nr. | 3 |
| Ausgabe-Einheit | mg/L | Umrechnungs-Fak. | 1 |
| Kalib.Statistik | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| | | Leerzyklen | 1 |
| Stammlösung 1 | 100.000 mg/L | Stammlösung 2 | -- |
| Stammlösung 3 | -- | Stammlösung 4 | -- |
| Typ d. Kal. Kurve | automatisch | Achsenabschnitt | berechnen |
| Wichtung | aus | Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) |
| Prüf. d. Kal.Kurve | 1 x neu vermessen | | |

Proben-Statistik

| | | | |
|--------------|--------------|------------|---|
| Stat.Art | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| Sign.Niveau | 95.4 % | Leerzyklen | 1 |
| Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) | | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Al | Alges | AAS(Fl) | AlAlgesAAS7.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.11.2001

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|-------|-----|
| AKE1.1, AKEG2.1 | 0,059 | 0,190 | 25 |

geeignet für:

| | |
|---------|-----------------|
| Boden | AKE1.1, AKEG2.1 |
| Pflanze | |
| Humus | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN 38406-14 |
| HFA | D11.1.5.1 |
| HFA-Code | D;1;2;2;-1;3;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einer Lachgas/Acetylen-Flamme auf ca. 2900 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch die Flamme geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren, und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahnten, und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Al wird in der Lachgas/Acetylen-Flamme teilweise ionisiert. Diese Störung kann durch CsCl/La-Zusatz (Schinkel-Lösung) beseitigt werden.

Um das schlechte Fliessverhalten und die Aerosolbildung der NH₄Cl-Perkolationslösung zu verbessern, wird allen Proben ein Konditionierungsmittel zugegeben.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(Fl) 4.1 Kurzanleitung AAS-DV2.1 | B. Welz: Atomabsorptionsspektroskopie, Weinheim, 1983 H. Schinkel: Fresenius Z. Anal. Chem. 317 S. 10-26, 1984 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Al | Alges | AAS(FI) | AlAlgesAAS7.1 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6
 Probengeber AS 52
 Injektionsschalter IS5
 Lachgas-Brennerkopf, modifizierte Form

Chemikalien:

Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel (Fa. Merck). Enthält 10 g/l CsCl und 100 g/l La.
 Konditionierungslösung 1%-ig der Fa. Analytik Jena (Tenside, Gelatine und weitere Inhaltsstoffe)

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Stammlösung Standard AKE1.1: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Mg- und Na-, je 1 ml der Fe-, Mg- und K-, 2,5 ml der Ca-, sowie 5 ml der Al - Stammlösungen gegeben. Dazu kommen 5 ml Schinkel-Lösung. Es wird mit 1 n NH₄Cl-Lösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 =>100 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 20 mg/l Fe, K und Mn, 10 mg/l Mg und Na.

Achtung:

Standard, Blanklösung und Kontrollstandard müssen nach der Herstellung in Polyethylenflaschen aufbewahrt werden.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Al | Alges | AAS(Fl) | AlAlgesAAS7.1 | 3 |

Al

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: AKE1.1, AKEG2.1

| <u>Standardreihe</u> | |
|----------------------------|--------|
| | [mg/l] |
| Blank: | 0,0 |
| S1: | 5,0 |
| S2: | 10,0 |
| S3: | 15,0 |
| S4: | 20,0 |
| S5: | 25,0 |
| Rekalibrations Standard | 20,0 |

| | Al [mg/l] | Ca [mg/l] | Fe [mg/l] | K [mg/l] | Mg [mg/l] | Mn [mg/l] | Na [mg/l] |
|--------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Blank: | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| S1: | 5,0 | 2,5 | 1,0 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 0,5 |
| S2: | 10,0 | 5,0 | 2,0 | 0,8 | 1,0 | 2,0 | 1,0 |
| S3: | 15,0 | 7,5 | 3,0 | 1,2 | 1,5 | 3,0 | 1,5 |
| S4: | 20,0 | 10,0 | 4,0 | 1,6 | 2,0 | 4,0 | 2,0 |
| S5: | 25,0 | 12,5 | --- | 2,0 | --- | --- | --- |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K30 (QC 1) | 20,0 mg/l Al |

| <u>Kalibrierdaten</u> | |
|-----------------------|-----------------|
| R ² | 0,999 |
| Char. Konz. | 0,6 mg/l / 1% A |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (Fl) 4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode AlAlgesAAS7.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Der Blank und der Stammlösungsstandard werden an die entsprechenden Positionen des Probengebertellers gestellt. Die Einzelstandards werden durch den Probengeber hergestellt.

Der Blank, der Kontrollstandard, die Verdünnungslösung des Probengebers und die Proben werden im Verhältnis 1:50 mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel, sowie im gleichen Verhältnis mit 1 %-iger Konditionierungslösung versetzt. In die Probengefäße wird zuerst die notwendige Menge Schinkel-Lösung und Konditionierungslösung pipettiert und anschließend die Probe zugegeben. Als Verdünnungsfaktor muss in der Proben-tabelle 1,04 eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Rekalibration; erlaubte Abweichung 5 %. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen.

Geräteparameter AAS(FI) Analytic Jena Vario 6

Spektrometer

| | | | |
|------------------|-------------------|-----------------|-----------|
| Linie | 309.3 nm | Spalt | 1.2 nm |
| Lampen-Typ | HKL | Lampenstrom | 8.0 mA |
| Integrations-Art | wiederh. Mittelw. | Integr. Zeit | 1.2 s |
| PMT | 264.0 V | D2HKL-Strom | --- |
| AZ-Zeit | 5.0 s | Peak-Glättung | 2/5 |
| Verzögerung | 7.0 s | Betriebsart | Einstrahl |
| HC/BC-Verst. | --- | HC/BC-Tastverh. | --- |

Flamme

| | | | |
|----------------|------------|-----------|----------|
| Flamme | C2H2/N20 | | |
| Brenngas-Fluss | 230 NL/h | Ges. Ox. | 405 NL/h |
| Brennertyp | 50 mm | | |
| Br.Höhe | 5 mm | Br.Winkel | 0 ° |
| Zerstäuberrate | 5.0 mL/min | | |

Probengeber

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Probengeber | AS52 | Teller-Typ | 52 Positionen |
| Arbeitsweise | manuell | Spülen | nach jeder Probe |
| Spülzeit | 10 s | | |
| Injekt.Schalter | aktiv | Ladezeit | -- |
| Injekt.Zeit | -- | Probenvolumen | 1 mL |
| Verdünnung | automat. Verdünn. | Zugabe Ion.-Puffer | keine Zugabe durch |
| vor Verdünnung | keine Wdh. | Mischgefäß spülen | 1 mal |
| Zugabe Ion.-Puffer | aus | | |

QC-Parameter

| | | | |
|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| QC-Art | Konz.-Kontrolle | | -- |
| QC Kontrollpr.1 | QC 1 | QC Kontrollpr.2 | -- |
| Konz. | 20.0 mg/L | Konz. | -- |
| Fehlergrenze | ±5% | Fehlergrenze | -- |
| Messwiederh. | aus | Reaktion | Rekalib.+Fortsetz. |
| Aufstock-Probe | -- | | |
| Konz. Aufstock-Pr. | -- | Vol. Aufstock-Pr. | -- |
| Kalibr.Std. Nr. | 1 | Erwart. Blindw. Ex | -- |
| | | Reaktion | Marke + Fortsetz. |
| QC Präzision | ein | Fehlergrenzen | -- |
| Rsd %-Kontrolle | markieren | RSD-Grenze | 3.0 % |
| | | R%-Grenze | 4.0 |

Kalibrations-Bedingungen

| | | | |
|--------------------|-------------------|-----------------------|---------------|
| Kalib.Verfahren | Standard-Kalibr. | Kalib.-Einheit | mg/L |
| Anzahl Std. | 5 | Umrechnungs-Fak. | 1 |
| Art d. Ref.-Proben | -- | Herstellung Std. | durch Sampler |
| | | Blindwertkorr. | aus |
| | | Abgl. vor Bezugslösg. | aus |
| | | Rekalibrier-Std. Nr. | 3 |
| Ausgabe-Einheit | mg/L | Umrechnungs-Fak. | 1 |
| Kalib.Statistik | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| | | Leerzyklen | 1 |
| Stammlösung 1 | 100.0 mg/L | Stammlösung 2 | -- |
| Stammlösung 3 | -- | Stammlösung 4 | -- |
| Typ d. Kal. Kurve | automatisch | Achsenabschnitt | berechnen |
| Wichtung | aus | Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) |
| Prüf. d. Kal.Kurve | 1 x neu vermessen | | |

Proben-Statistik

| | | | |
|--------------|--------------|------------|---|
| Stat.Art | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| Sign.Niveau | 95.4 % | Leerzyklen | 1 |
| Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) | | |

Anhang Nr.

1

für

Al

Alges

AAS(FI) Vario6

AlAlgesAAS7.1

Al

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.02.2003

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|------|------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, KOMPAL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,01 | 0,03 | 25 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL, KOMPAL1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.4.2 / D1.1.5.2 / D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;-1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenvergleich Sammelanhang S13.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.1 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Scandium (Sc)-Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO₃ 2 mol/l

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung, sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Al

Ca, Fe, K, Mg, Mn,
 Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung HE10: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn-, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der K-, Na-, P- und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE20: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 1 ml der Al-, Ca-, Mg- und Mn-Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.1 | 3 |

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| HE10 | 0,0 mg/l Al |
| HE20 | 20,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Al |

| | |
|--|---|
| <u>Methode:</u> | ANULL KOMPAL1.1 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Al 308.215 BG – OMG Blank HE20 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenezuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.1 | 4 |

Al

Die Methode KOMPAL1.1 wird ohne Zusatz von Sc als internem Standard gemessen. Dafür müssen vor der Messung das T-Stück und die Glasspirale aus dem Probenzuführungssystem entfernt werden.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 225 µl HNO₃ konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-----------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Al-Bilanz | QAIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

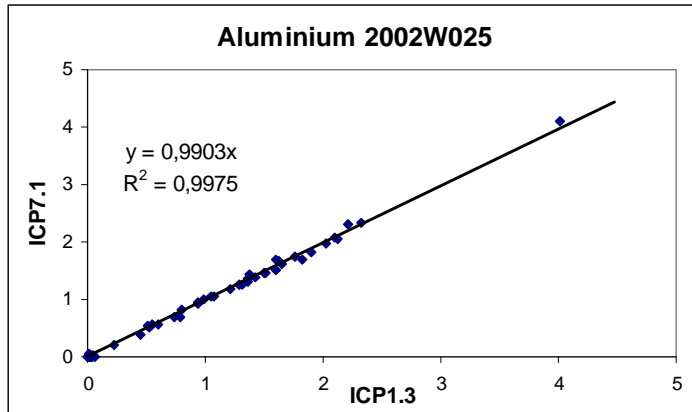
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Methodenvergleich ICP ICAP61E mit ICP Iris Advantage

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode AlAlgesICP1.3 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

- 1.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 70 Proben einer Wasser-Serie:
Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der ICP1.3-Messung mit der ICP7.1-Messung.
Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 1 %.



Anhang Nr.

| |
|---|
| 1 |
|---|

 für

| | | | |
|----|-------|----------|---------------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.1 |
|----|-------|----------|---------------|

Al

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.2 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2006

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|------|------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, KOMPAL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,01 | 0,03 | 25 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL, KOMPAL1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.4.2 / D1.1.5.2 / D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S13.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.2 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: ICP-Standard (Fa. B. Kraft => 1 g/l Al
 Al: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Al
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung HE1: In einen 500 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der K- und Na, sowie je 0,25 ml der Al, Ca, Fe, Mg und Mn -ICP-Stammlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,1 ml der P- und S- AAS-Stammlösungen. Der Kolben wird mit 15 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Al, Ca, Fe, Mg und Mn, 1 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE10: In einen 500 ml-Glaskolben werden 0,5 ml der Mn-, je 1 ml der Fe- und Mg-, sowie je 2 ml der K-, Na-, P- und S - AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 15 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE20: In einen 500 ml-Glaskolben werden jeweils 2 ml der Al-, Ca-, Mg- und Mn- AAS-Stammlösungen gegeben. Es werden 15 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.2 | 3 |

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| HE1 | 0,5 mg/l Al |
| HE10 | 0,0 mg/l Al |
| HE20 | 20,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Al |

| | | |
|--|---|---|
| <u>Methode:</u> | ANULL KOMPAL1.1 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze | ANULL KOMPAL1.1 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Al 396.152 BG – 1 Blank HE1 | Al 396.152 1 – OMG Blank HE20 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.2 | 4 |

Al

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.2 zusammengestellt.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 225 µl HNO₃ konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-----------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Al-Bilanz | QAIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.3 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2008

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|------|------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, KOMPAL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,01 | 0,03 | 30 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL, ANULLIC, KOMPAL1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.4.2 / D1.1.5.2 / D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S13.3: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.3 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Al
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung HE 0.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Al-, Mg-, Mn-, Na- und S-, 1 ml der K-, 2 ml der Fe-, sowie je 4 ml der Ca- und P-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Al, Mg, Mn, Na und S, 5 mg/l K, 10 mg/l Fe, 20 mg/l Ca und P.

Standardlösung HE 2.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K-, Mn- und S-, je 2 ml der Mg- und P-, sowie 4 ml der Na- Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 2,5 mg/l Al, Ca, Fe, K, Mn und S, 10 mg/l Mg und P, 20 mg/l Na.

Standardlösung HE 5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Ca-, Fe- und K-, je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, sowie jeweils 4 ml der Al- und Mg-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Ca, Fe und K, 5 mg/l Mn, Na, P und S, 20 mg/l Al und Mg.

Standardlösung HE 10: In einen 1000 ml-Glaskolben werden 0,1 ml der P-, 0,5 ml der Mg-, je 1 ml der Al- und Fe-, je 2 ml der Ca-, K-, Mn- und Na-, sowie 4 ml der S-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l P, 2,5 mg/l Mg, 5 mg/l Al und Fe, 10 mg/l Ca, K, Mn und Na, 20 mg/l S

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.3 | 3 |

Al

Standardlösung HE 20: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Na- und P-, je 1 ml der Ca- und Mg-, 1,5 ml der Fe-, je 2 ml der Al- und S-, sowie jeweils 4 ml der K- und Mn-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
=> 2,5 mg/l Na und P, 5 mg/l Ca und Mg, 7,5 mg/l Fe, 10 mg/l Al und S, 20 mg/l K und Mn.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.3), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| HE 0.5 | 0,5 mg/l Al |
| HE 2.5 | 2,5 mg/l Al |
| HE 5 | 20,0 mg/l Al |
| HE10 | 5,0 mg/l Al |
| HE 20 | 10,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Al |

| | | |
|--|---|---|
| <u>Methode:</u> | ANULL ANULLIC KOMPAL1.1 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze | ANULL ANULLIC KOMPAL1.1 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Al 396.152 BG – 2,5 Blank HE 0.5 HE 2.5 | Al 396.152 2,5 – OMG HE 2.5 HE 5 HE 10 HE 20 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP7.3 | 4 |

Al

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.3 zusammengestellt.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 180 µl HNO₃ konz. pro 6 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-----------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Al-Bilanz | QAIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 10.03.2003

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|------|------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,01 | 0,03 | 250 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;-1;0 (308,215 nm) D;4;1;2;2;-1;6 (266,039 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse sowie Störungen durch Linien des Elementes Ti werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.1 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Scandium (Sc)-Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO₃ 2 mol/l

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Al
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1: In einen 250 ml-Flaskolben werden 0,25 ml der Mn, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der Na-, P-, und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l Na, P und S.

Standardlösung A2: In einen 250 ml-Flaskolben werden je 1 ml der Al-, K- und Mn- sowie 0,5 ml der Ca-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, K und Mn, 10 mg/l Ca.

Standardlösung A3: In einen 250 ml-Flaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Flaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 100 mg/l Al, Ca und Fe.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.1 | 3 |

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| A1 | 0,0 mg/l Al |
| A2 | 20,0 mg/l Al |
| A3 | 50,0 mg/l Al |
| A4 | 100,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Al |

| | | |
|---------------------|---|---|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Linie: | Al | Al |
| Wellenlänge: | 308.215 | 266.039 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – 50 | 50 - OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank A2 | A3 A4 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl:1 | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenezuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.1 | 4 |

Al

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

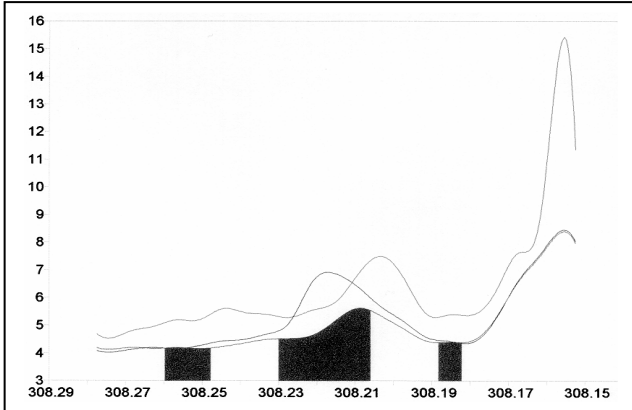
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörung und ihre Korrektur:

Ti (50 ppm) Störung bei Al308.215 (0,2 ppm)



Anhang Nr.

| |
|---|
| 1 |
|---|

| | | | | |
|----|-------|----------|---------------|----|
| AI | Alges | ICP(sim) | AIAlgesICP8.1 | AI |
|----|-------|----------|---------------|----|

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.2 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.05.2005

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|------|------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,01 | 0,03 | 250 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;0 (308,215 nm) D;4;1;2;-1;-1;6 (266,039 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse sowie Störungen durch Linien des Elementes Ti werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.2 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem zur Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf
 Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Al
 ICP-Standards (Fa. B. Kraft)=> 1 g/l Al

Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l
 Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft)=> jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Al- und Mg-, 0,25 ml der Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni- sowie 0,5 ml der Zn-ICP-Stammlösungen, sowie je 1 ml der Na-, P- und S- AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 ppm Na, P und S, 10 ppm Al und Mg, je 1000 ppb Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 2000 ppb Zn.

Standardlösung A2SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Ca- und Fe-, je 1 ml der Mn- und Ba- und 0,5 ml der Pb - ICP-Stammlösungen, sowie 0,5 ml der 5 g/l K- AAS-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 ⇨ 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.2 | 3 |

Al

Standardlösung A3SM: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg- und 1 ml der Mn - AAS-Stammlösungen, sowie 2,5 ml der 1 g/l Ti- ICP-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg 20 ppm Mn, 10 ppm Ti.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| A1SM | 10,0 mg/l Al |
| A2SM | 0,0 mg/l Al |
| A3SM | 50,0 mg/l Al |
| A4 | 100,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K24 | 10,0 mg/l Al |

| | | | |
|---------------------|--|--|--|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Linie: | Al | Al | Al |
| Wellenlänge: | 308.215 | 308.215 | 266.039 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – 10 | 10 – 50 | 50 - OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank A1SM | A1SM A3SM | A3SM A4 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:1 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:1 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP8.2 | 4 |

Al

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.2 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration „Standard“. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Cäsiumlösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

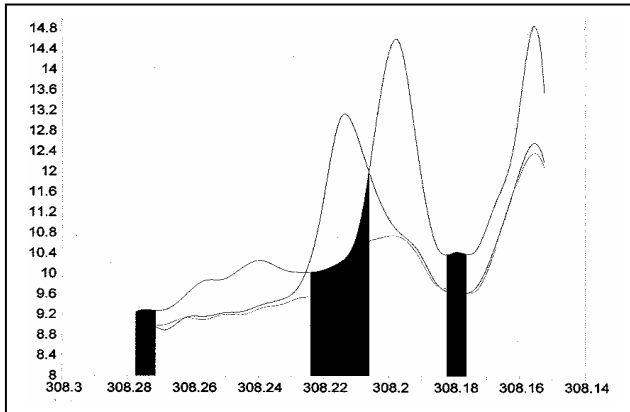
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörung und ihre Korrektur:

Ti (50 ppm) Störung bei Al308.215 (0,5 ppm)



Anhang Nr.

| |
|---|
| 1 |
|---|

 für

| | | | |
|----|-------|----------|---------------|
| AI | Alges | ICP(sim) | AIAlgesICP8.2 |
|----|-------|----------|---------------|

AI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP10.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--------------------------|-------|-------|-----|
| AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1 | 0,008 | 0,026 | 30 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------------------------|
| Boden | AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1 |
| Humus | AKEG1.1, AKEG2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.5.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenvergleich Sammelanhang S15.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP10.1 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental, mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Elemental
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Al
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung AKE, AKEG: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn-Stammlösung, je 0,5 ml der Fe-, K, Mg- und Na-Stammlösungen, 1 ml der Al- und 2,5 ml der Ca-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit der jeweiligen Perkulationslösung (unbedingt gleiche Lösungen wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 10 mg/l Fe, K, Mg und Na, 5 mg/l Mn.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S15.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| AKE | 20,0 mg/l Al |
| AKEG | |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K5 | 20,0 mg/l Al |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP10.1 | 3 |

Al

| | |
|--|---|
| <u>Methode:</u> | AKE AKEG |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Al 308.215 BG – OMG Blank AKE AKEG |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 5 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl:2 |

Der Blank wird in der jeweiligen Perkolutionslösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S15.1 zusammengestellt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K5; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

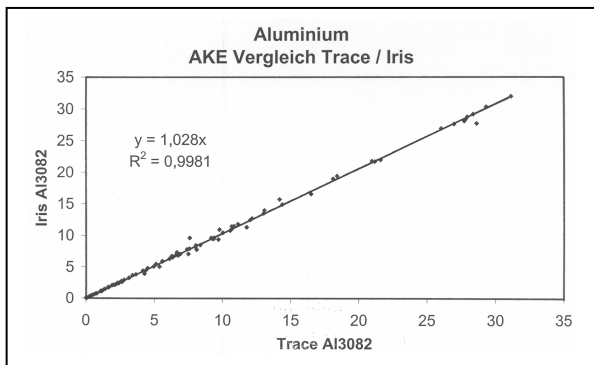
Methodenvergleich ICP Trace-Analyser mit ICP Iris Advantage:

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode AlAlgesICP4.2 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

2.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 80 Proben einer Boden-Serie:

Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der ICP4.2-Messung mit der ICP10.1-Messung.

Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 3 %.



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP15.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|--------|--------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2, KOMPAL1.1 | 0,0004 | 0,0015 | 30 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL, ANULLIC, KOMPAL1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.4.2 / D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;2;2;-1;2;2 (167,079 nm), D;4;2;2;-1;-1;0 (308,215 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird für den Konzentrationsbereich bis 0,4 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

Störungen:

Das Element Eisen stört bei der Elementlinie Al167.079 durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelement-Korrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Anhang 2: Gerätevergleiche ICP-Iris / iCAP6500 Sammelanhang S19.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP15.1 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher, mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec für Probengeber
 Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt)
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Al

Al: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Al

Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:

Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:

Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l

Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti:

ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:

AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung DAN 1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,05 ml der Cd-, je 0,1 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie 0,25 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,025 ml der Zn-, je 0,25 ml der Fe- und Mn-, sowie 1 ml der Ca-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,05 ml der P-, je 0,25 ml der K- und S- sowie je 1 ml der Al-, Mg- und Na - AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 µg/l Cd, 40 µg/l Co, Cr und Ni, 100 µg/l Cu und Zn, 1 mg/l Fe, Mn und P, 4 mg/l Ca, 5 mg/l K und S, 20 mg/l Al, Mg und Na.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP15.1 | 3 |

- Standardlösung DAN 2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,025 ml der Cd-, je 0,05 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie je 0,5 ml der Cu- und Pb-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,075 ml der Zn-, je 0,1 ml der Al-, Fe- und Mg-, 0,25 ml der Ba- sowie je 2,5 ml der Ca- und Mn-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Na- und P-, sowie 1,5 ml der K - AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 10 µg/l Cd, 20 µg/l Co, Cr und Ni, 200 µg/l Cu und Pb, 300 µg/l Zn, 0,4 mg/l Al, Fe und Mg, 1 mg/l Ba, 5 mg/l Na und P, 10 mg/l Ca und Mn, 30 mg/l K.
- Standardlösung DAN 3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,075 ml der Cd-, 0,15 ml der Cr- und Ni-, 0,2 ml der Co- und 0,75 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Ca-, 0,15 ml der Zn-, je 0,25 ml der Na- und Ti-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- und Mn-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,5 ml der P-, je 1 ml der K- und S-, sowie 1,5 ml der Mg - AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 30 µg/l Cd, 60 µg/l Cr und Ni, 80 µg/l Co, 300 µg/l Cu, 600 µg/l Zn, 0,4 mg/l Ca, 1 mg/l Na und Ti, 2 mg/l Al, Fe und Mn, 10 mg/l P, 20 mg/l K und S, 30 mg/l Mg.
- Standardlösung DAN 4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,1 ml der Cd-, 0,15 ml der Co-, je 0,2 ml der Cr- und Ni-, sowie je 1 ml der Cu- und Pb-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Mn- 0,125 ml der K-, 0,25 ml der Zn- sowie 1 ml der Fe - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Al- und Mg-, je 1 ml der Ca- und P-, sowie 1,5 ml der Na - AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 40 µg/l Cd, 60 µg/l Co, 80 µg/l Cr und Ni, 400 µg/l Cu und Pb, 1000 µg/l Zn, 0,4 mg/l Mn, 0,5 mg/l K, 4 mg/l Fe, 10 mg/l Al und Mg, 20 mg/l Ca und P, 30 mg/l Na.
- Standardlösung DAN 5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,5 ml der Mn-, sowie 1,5 ml der Fe - ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,25 ml der Al- und Mg-, je 0,5 ml der K-, Na- und S-, 0,75 ml der P-, sowie 2 ml der Ca - AAS-Standardlösungen.
=> 2 mg/l Mn, 5 mg/l Al und Mg, 6 mg/l Fe, 10 mg/l K, Na und S, 15 mg/l P, 40 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP15.1 | 4 |

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S19.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| DAN 1 | 20,0 mg/l Al |
| DAN 2 | 0,4 mg/l Al |
| DAN 3 | 2,0 mg/l Al |
| DAN 4 | 10,0 mg/l Al |
| DAN 5 | 5,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Al |
| K26 | 2,0 mg/l Al |

| | | |
|--|---|---|
| <u>Methode:</u> | ANULL ANULLIC DAN1.1 DAN2.2 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 KOMPAL1.1 UFBL1.1 | ANULL ANULLIC DAN1.1 DAN2.2 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 KOMPAL1.1 UFBL1.1 |
| Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Al 167.079 axial BG – 0,4 Blank DAN 2 | Al 308.215 radial 0,4 – OMG Blank DAN 1 DAN 2 DAN 3 DAN 4 DAN 5 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 3 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 15 Pixelanzahl: 2 | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 11 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP15.1 | 5 |

Al

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S19.1 zusammengestellt.

Pflanzenaufschlusslösungen (Untersuchungsmethode DAN2.2) werden direkt aus den säuregespülten Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt) gemessen.

Pflanzenaufschlusslösungen (Untersuchungsmethode DAN1.1) werden in 13 mm Proberöhrchen abgefüllt und gemessen.

Alle anderen wässrigen Lösungen werden nach dem Abfüllen in 13 mm Proberöhrchen mit 0,2 ml HNO₃, 65 %, p.a. versetzt. Als Verdünnungsfaktor muss in diesem Fall 1,03 in die Probengebertabelle eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-------------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1 oder K26; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Al-Bilanz | QAIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen / Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen / Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ erlaubte Abweichung 10 %, WasserHE1 erlaubte Abweichung 5 % |

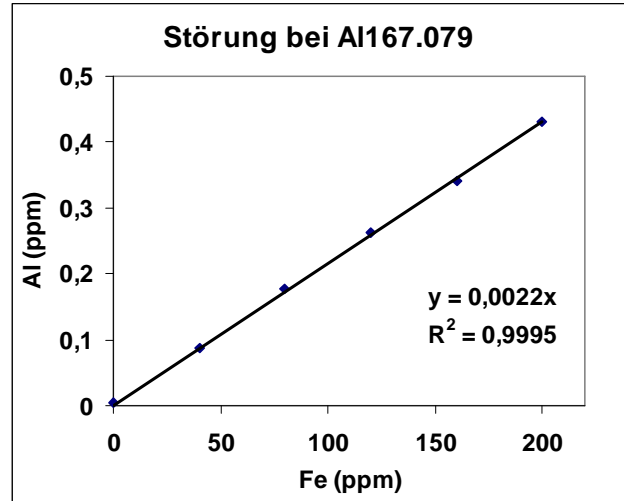
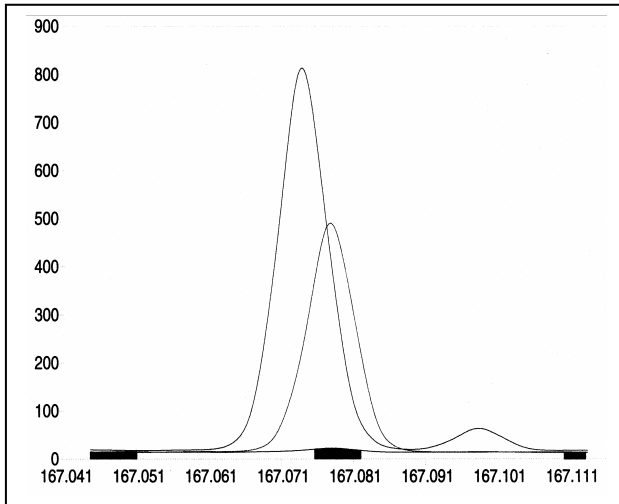
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:

Fe (90 ppm) Störung bei Al167.079 (0,1 ppm)

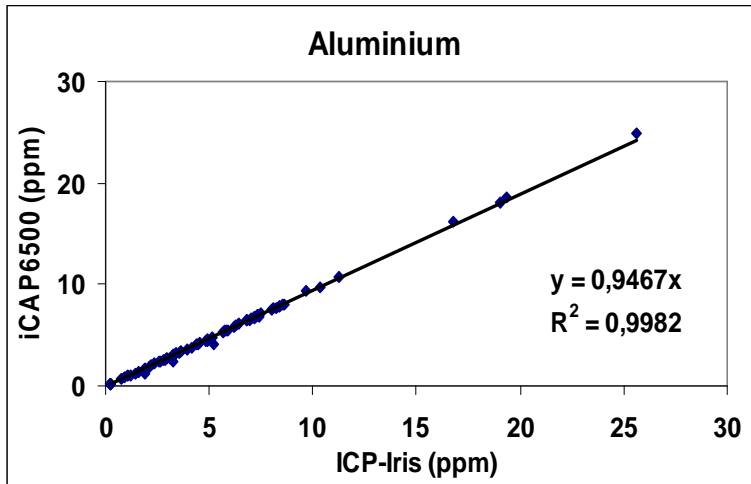
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0022)



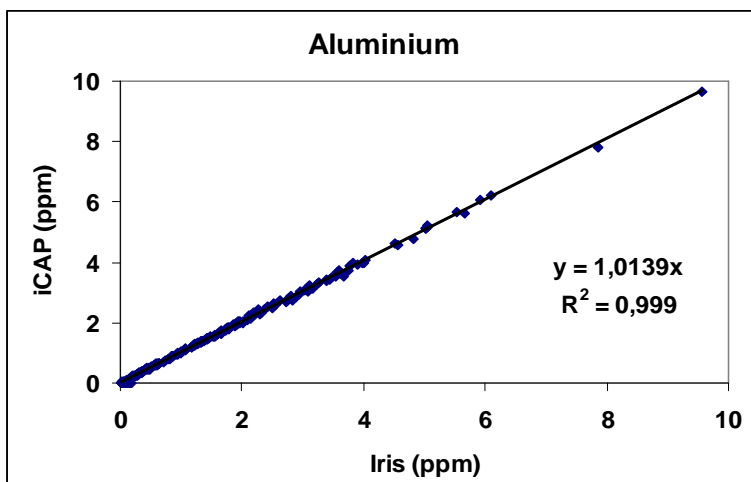
Die Interelementkorrekturfaktoren müssen in regelmäßigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich ICP-Iris / iCAP 6500:

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode AlAlgesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).



Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode AlAlgesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2008W019 (240 Proben).



Anhang Nr.

2

für

AI

Alges

ICP(sim)

AIAlgesICP15.1

AI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP16.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|--------|-------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,0009 | 0,003 | 150 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;2;2;-1;2;2 (167.079 nm, axial), D;4;2;2;-1;-1;0 (308.215 nm, axial), D;4;1;2;-1;-1;0 (308.215 nm, radial) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird für den Konzentrationsbereich bis 20 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

Störungen:

Das Element Eisen stört bei der Linie Al 167.079 durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelement-Korrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Anhang 2: Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP6500 Sammelanhang S20.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP16.1 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
 Dilutor der Fa. Hamilton, Microlab plus 1000

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Al
 Al: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Al
 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
 AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GA1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der Cd-, sowie je 0,25 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Zn-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- Mn- und Na-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,1 ml der P- und S, 0,25 ml der K- sowie 1 ml der Ca-AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, 100 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 400 µg/l Zn, 2 mg/l Al, Fe, Mn, Na, P und S, 4 mg/l Mg, 5 mg/l K, 20 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP16.1 | 3 |

Al

Standardlösung GA2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,25 ml der Cd-, sowie jeweils 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,2 ml der Zn-, 0,25 ml der K-, je 0,5 ml der Mg- und Pb-, 1 ml der Ba-, sowie je 5 ml der Al- und Fe-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Mn-, Na- und P-, sowie 2 ml der Ca-AAS-Standardlösung zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, 200 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 800 µg/l Zn, 2000 µg/l Pb, 1 mg/l K, 2 mg/l Mg, 4 mg/l Ba, 10 mg/l Mn, Na und P, 20 mg/l Al und Fe, 40 mg/l Ca.

Standardlösung GA3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,375 ml der Cd- und 0,75 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,25 ml der Ca-, 0,3 ml der Zn- und 2 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, je 2 ml der Al-, K- und Mg-, sowie 5 ml der Fe-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 150 µg/l Cd, 300 µg/l Cu, 1200 µg/l Zn, 1 mg/l Ca, 8 mg/l Ti, 20 mg/l Mn, Na, P und S, 40 mg/l Al und K, 100 mg/l Fe.

Standardlösung GA4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der As-, je 0,25 ml der Na- und Mn- sowie 0,5 ml der Ti-ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,05 ml der P-, 0,25 ml der S-, je 1 ml der K- und Mg-, 2 ml der Fe- sowie je 5 ml der Al- und Ca-AAS-Standardlösungen. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 500 µg/l As, 1 mg/l Mn, Na und P, 2 mg/l Ti, 5 mg/l S, 20 mg/l K und Mg, 40 mg/l Fe, 100 mg/l Al und Ca.

Standardlösung GA5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 0,75 ml der Co- und Ni- sowie 1 ml der Cr-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,4 ml der Zn- und 4 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Ca-, Mn-, Na- und P sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, K- Mg- und S-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 300 µg/l Co und Ni, 400 µg/l Cr, 1600 µg/l Zn, 5 mg/l Ca, Mn, Na und P, 10 mg/l Al, Fe, Mg, K und S, 16 mg/l Ti.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP16.1 | 4 |

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S20.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| GA1 | 2,0 mg/l Al |
| GA2 | 20,0 mg/l Al |
| GA3 | 40,0 mg/l Al |
| GA4 | 100,0 mg/l Al |
| GA5 | 10,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K24 | 10,0 mg/l Al |

| | | | |
|--|---|---|---|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Al 167.079 axial BG – 2 Blank GA1 | Al 308.215 axial 2 - 20 Blank GA1 GA5 | Al 308.215 radial 20 - OMG Blank GA1 GA2 GA3 GA4 GA5 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 3 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 15 Pixelanzahl: 2 | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP16.1 | 5 |

Al

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S20.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet. Königswasserauflösungs-Lösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, NFBVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

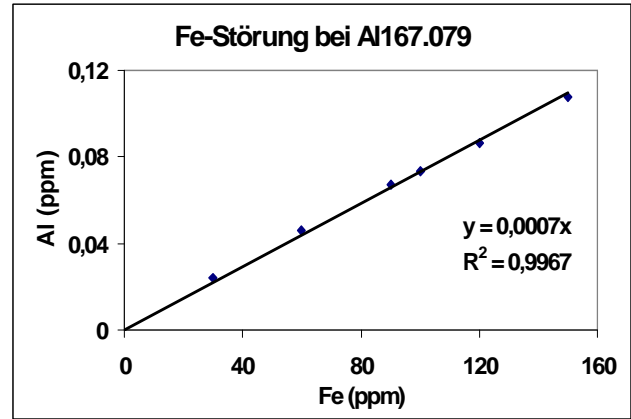
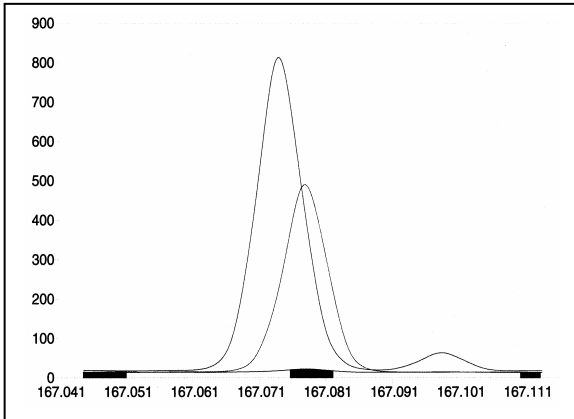
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQ (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:

Fe (90 ppm) Störung bei Al167.079 (100 ppb)

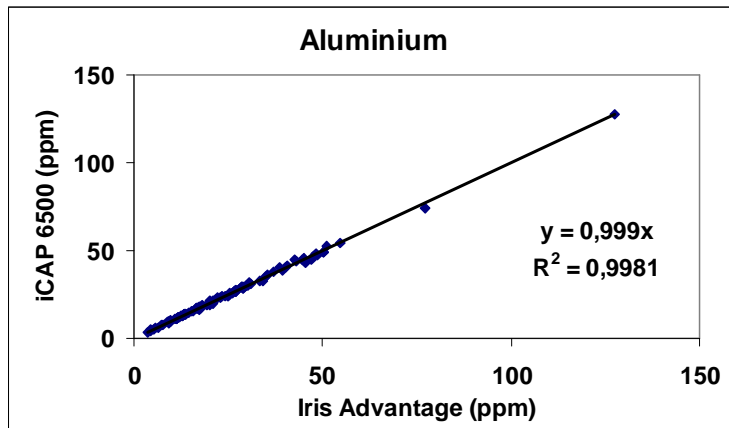
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0007)



Der Interelementkorrekturfaktor muss in regelmäßigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP 6500:

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode AlAlgesICP8.2 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007.



Anhang Nr.

| |
|---|
| 2 |
|---|

 für

| | | | |
|----|-------|----------|----------------|
| AI | Alges | ICP(sim) | AIAlgesICP16.1 |
|----|-------|----------|----------------|

AI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP18.1 | 1 |

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

A L U M I N I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|------|-----|-----|
| EXTOXT1.1 | 0,09 | 0,3 | 75 |

geeignet für:

| | |
|---------|-----------|
| Boden | EXTOXT1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.5.2 und 5.3 |
| HFA-Code | D;4;1;6;-1;-1;0 (308,215) D;4;1;6;-1;-1;0 (273,321) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S22.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP18.1 | 2 |

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental, mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Parallelpfad-Zerstäuber (MiraMist)
 Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Elemental
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Ammoniumoxalat: $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Oxalsäure: $(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Salpetersäure: (HNO_3) , 65 %, p.a

Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Al
 Fe: Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Fe

Standardlösungen:

Standardlösung Ox 1: In einen 100 ml-Glaskolben werden je 0,2 ml der Al- und 0,2 ml der Fe-Stammlösungen gegeben. Dazu kommen 20 ml Ammoniumoxalat-Lösung und 3 ml HNO_3 65 % p.a.. Der Kolben wird mit H_2O bidemin. auf 100 ml aufgefüllt.
 => 10 mg/l Al und Fe.

Standardlösung Ox 2: In einen 100 ml-Glaskolben werden je 1 ml der Al- und 1 ml der Fe-Stammlösungen gegeben. Dazu kommen 20 ml Ammoniumoxalat-Lösung und 3 ml HNO_3 65 % p.a.. Der Kolben wird mit H_2O bidemin. auf 100 ml aufgefüllt.
 => 50 mg/l Al und Fe.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP18.1 | 3 |

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch das Element Fe enthalten (siehe Sammelanhang S22.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| Ox 1 | 10,0 mg/l Al |
| Ox 2 | 50,0 mg/l Al |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K5 | 20,0 mg/l Al |

| <u>Methode:</u> | Oxalatrextrakt | Oxalatrextrakt |
|---------------------|---|---|
| Linie: | Al | Al |
| Wellenlänge [nm]: | 308,215 | 237,312 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – 20 | 20 – OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank | Blank |
| | Ox 1 | Ox 1 |
| | | Ox 2 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pixelhöhe: 3 Pos. links: 5 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 2 | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pixelhöhe: 3 Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 |

Als Blindlösung wird 1:5 verdünnte 0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung verwendet, die mit 3 ml HNO₃ 65 %ig pro 100 ml versetzt wird.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S22.1 zusammengestellt.

Alle Proben werden vor dem Messen mit H₂O demin. 1:5 verdünnt und mit 180 µl HNO₃ konz. pro 6 ml verdünnter Probe versetzt.

Als Spüllösung wird der Blank verwendet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP18.1 | 4 |

Al

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K5; Messung nach der Eichung, alle 12 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK37 | TITRATOR | ALK37TIT1.1 | - | 1 |

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 3.7

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------------|----|-----|
| ALK1.1 | (20 µmol/l) | | |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ALK1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | --- |
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: C1;82;-3;-3;-3; Elementbestimmungsmethode: D;10;4;2;7;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die H^+ -Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. Alkalinität-Gran).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 3.7 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen.

Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

$$\text{Säurekapazität} = 2CO_3^{2-} + HCO_3^- + OH^- - H^+ \text{ [mmol/l]}$$

Bei den verbleibenden 2/3 der Proben sind andere puffernde Substanzen (schwache, organische (Huminsäuren), anorganische Säuren und Basen) vorhanden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung TIT2.1 | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure-Base-Status eines episodisch sauren Fließgewässers im Schwarzwald. Freiburger Geographische Hefte 51, 1997 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK37 | TITRATOR | ALK37TIT1.1 | - | 2 |

Alk

Störungen:

Durch Lagerung der Probe kann die Alkalinität/Säurekapazität durch mikrobielle und chemische Umsetzungen, sowie durch Aufnahme bzw. Abgabe von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft verändert werden. Diese Prozesse werden durch höhere Temperaturen und Licht beschleunigt. Die Temperatur der Probe bei der Messung und die Ionenstärke der Probe haben ebenfalls einen Einfluss auf die Alkalinität.

Analysengeräte und Zubehör:

Titratortimer TIM 900, Fa. Radiometer

Autobürette ABU901 mit Büretteneinheit ST-20N, 5 ml, Fa. Radiometer

Automatischer Probenehmer SAC80 mit Probenteller mit 20 Positionen und Rührer, Fa. Radiometer

Probengefäße, Gesamtvolumen 70 ml, für Probenvolumen 20 ml, PE, Fa. Radiometer

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7

Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0 Fa. Merck

Pufferlösungen: pH 4.01, 7.00 Fa. Mettler-Toledo, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Regenerationslösung für Elektroden ,HF-haltig, von z.B. Ingold

KCl-Kristalle (Fa. Radiometer) ,zum Einfüllen in die Elektrode

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

I 3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1 l-Kolben eingewogen und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

II 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

III 0.01 M NaOH: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

IV 0.005 M Na₂CO₃: 0,53 g Na₂CO₃ in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

V 0,0001 M Na₂CO₃: 2 ml von Lösung IV mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen.

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------|---------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | offen (am Gerät) | geschlossen (im Kühlschrank) | |
| I | 1 Jahr | 1 Jahr | / |
| II | 1 Woche | 2 Monate | / |
| III | 2-3 Tage | 4 Wochen | CO ₂ -Aufnahme |
| IV | 1 Tag | 8 Wochen | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK37 | TITRATOR | ALK37TIT1.1 | - | 3 |

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

| <u>Eichstandards:</u> | |
|-----------------------|--------|
| Puffer | PH 7,0 |
| Puffer | PH 4,0 |

Mehrelementbestimmung:

| ALK40 | ALK43 | ALK45 |
|-------|-------|-------|
| 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| 4,0 | 4,0 | 4,0 |

Kontrollstandards:

| | |
|--------|---------|
| Puffer | PH 4,00 |
| Puffer | PH 4,01 |
| Puffer | PH 7,00 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT 2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5 |
| Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und am Ende der Messungen; erlaubte Abweichung +/- 0.02 (s.o.). Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer. Bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0.02 werden die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: Zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen. Bei 20 ml-Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen. Bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung, bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK37 | TITRATOR | ALK37TIT1.1 | - | 4 |

Alk

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT2.1 beschrieben abspeichern. Datenlisten abheften.

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

| | | | |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|
| Methode: | Alkalinität | | |
| Min. Bürettengeschw.: | 1% | Max. Bürettengeschw.: | 10,0% |
| Maximalvolumen: | 15 ml | | keine Vordosierung |
| Richtung: | Absteigend | | Autoskalierung |
| Anzahl EPs: | 4 | Ergebniseinheit: | ml |
| Probemenge in: | Volumen | Ergebnis als: | Sum. |
| Endpunkt 1: | 4,50 pH | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Wartezeit 1: | 10 Sekunden | | |
| Endpunkt 2: | 4,30 pH | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Wartezeit 2: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 3: | 4,00 pH | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Wartezeit 3: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 4: | 3,70 pH | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Wartezeit 4: | 5 Sekunden | | |
| Faktor 1: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 1: | pH 4,50 | Ergebniseinheit 1: | ml |
| Faktor 2: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 2: | pH 4,30 | Ergebniseinheit 2: | ml |
| Faktor 3: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 3: | pH 4,00 | Ergebniseinheit 3: | ml |
| Faktor 4: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 4: | pH 3,70 | Ergebniseinheit 4: | ml |
| <u>Titrant</u> | Salzsäure | Letzte Standardisierung: | 16.5.2000 |
| Konzentration: | 0,0100 mol/l | Benutzer: | Supervisor |
| | | Methode: | (Manuell eingegeben) |
| <u>Elektrode</u> | pH30001-7 (1.11.99) | letzte Kalibrierung: | 16.5.2000 |
| Temperatur: | 25 °C | Benutzer: | Supervisor |
| Nullpunkt: | | Puffer 1: | 7,010 pH |
| Empfindlichkeit: | | Puffer 2: | 4,000 pH |
| <u>Reagenzzugabe:</u> | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| <u>Blank:</u> | | Blankvolumen: | 0,0000 ml |
| Rührgeschwindigkeit am Rührer selbst: | 6 | | |

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK37

TITRATOR

ALK37TIT1.1

Alk

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK40 | TITRATOR | ALK40TIT1.1 | - | 1 |

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 4.0

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------------|----|-----|
| ALK1.1 | (20 µmol/l) | | |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ALK1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | --- |
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: C1;82;-3;-3;-3 Elementbestimmung: D;10;4;2;7;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die H^+ -Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen, und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. Alkalinität-Gran).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 4.0 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen.

Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

$$\text{Säurekapazität} = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- - \text{H}^+ \text{ [mmol/l]}$$

Bei den verbleibenden 2/3 der Proben sind andere puffernde Substanzen (schwache, organische (Huminsäuren), anorganische Säuren und Basen) vorhanden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung TIT2.1 | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure-Base-Status eines episodisch sauren Fließgewässers im Schwarzwald. Freiburger Geographische Hefte 51, 1997 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK40 | TITRATOR | ALK40TIT1.1 | - | 2 |

Alk

Störungen:

Durch Lagerung der Probe kann die Alkalinität/Säurekapazität durch mikrobielle und chemische Umsetzungen, sowie durch Aufnahme bzw. Abgabe von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft verändert werden. Diese Prozesse werden durch höhere Temperaturen und Licht beschleunigt. Die Temperatur der Probe bei der Messung und die Ionenstärke der Probe haben ebenfalls einen Einfluss auf die Alkalinität.

Analysengeräte und Zubehör:

Titratortimer TIM 900, Fa. Radiometer

Autobürette ABU901 mit Büretteneinheit ST-20N, 5 ml, Fa. Radiometer

Automatischer Probennehmer SAC80, mit Probenteller mit 20 Positionen und Rührer, Fa. Radiometer

Probengefäße, Gesamtvolumen 70 ml, für Probenvolumen 20 ml, PE, Fa. Radiometer

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7, Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0 Fa. Merck

Pufferlösungen: pH 4.01, 7.00, Fa. Mettler-Toledo, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Regenerationslösung für Elektroden, HF-haltig, von z.B. Ingold

KCl-Kristalle (Fa. Radiometer), zum Einfüllen in die Elektrode

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

I 3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1 l-Kolben eingewogen und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

II 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

III 0.01 M NaOH: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

IV 0.005 M Na₂CO₃: 0,53 g Na₂CO₃ in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

V 0,0001 M Na₂CO₃: 2 ml von Lösung IV mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen.

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------|---------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | offen (am Gerät) | geschlossen (im Kühlschrank) | |
| I | 1 Jahr | 1 Jahr | / |
| II | 1 Woche | 2 Monate | / |
| III | 2-3 Tage | 4 Wochen | CO ₂ -Aufnahme |
| IV | 1 Tag | 8 Wochen | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK40 | TITRATOR | ALK40TIT1.1 | - | 3 |

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | |
|----------------------|--------|
| Puffer | PH 7,0 |
| Puffer | PH 4,0 |

Mehrelementbestimmung:

| ALK40 | ALK43 | ALK45 |
|-------|-------|-------|
| 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| 4,0 | 4,0 | 4,0 |

Kontrollstandards:

| | |
|--------|---------|
| Puffer | PH 4,00 |
| Puffer | PH 4,01 |
| Puffer | PH 7,00 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT 2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5 |
| Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und alle 10 Proben, erlaubte Abweichung +/- 0.02 (s.o.). Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt und dann die Messung der 2 Kontrollpuffer. Bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0.02 werden die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: Zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen. Bei 20 ml-Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen. Bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung, bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK40 | TITRATOR | ALK40TIT1.1 | - | 4 |

Alk

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT2.1 beschrieben abspeichern. Datenlisten abheften.

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

| | | | |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|
| Methode: | Alkalinität | | |
| Min. Bürettengeschw.: | 1% | Max. Bürettengeschw.: | 10,0% |
| Maximalvolumen: | 15 ml | | keine Vordosierung |
| Richtung: | Absteigend | | Autoskalierung |
| Anzahl EPs: | 4 | Ergebniseinheit: | ml |
| Probemenge in: | Volumen | Ergebnis als: | Sum. |
| Endpunkt 1: | 4,50 pH | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Wartezeit 1: | 10 Sekunden | | |
| Endpunkt 2: | 4,30 pH | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Wartezeit 2: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 3: | 4,00 pH | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Wartezeit 3: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 4: | 3,70 pH | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Wartezeit 4: | 5 Sekunden | | |
| Faktor 1: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 1: | pH 4,50 | Ergebniseinheit 1: | ml |
| Faktor 2: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 2: | pH 4,30 | Ergebniseinheit 2: | ml |
| Faktor 3: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 3: | pH 4,00 | Ergebniseinheit 3: | ml |
| Faktor 4: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 4: | pH 3,70 | Ergebniseinheit 4: | ml |
| <u>Titrant</u> | Salzsäure | Letzte Standardisierung: | 16.5.2000 |
| Konzentration: | 0,0100 mol/l | Benutzer: | Supervisor |
| | | Methode: | (Manuell eingegeben) |
| <u>Elektrode</u> | pH30001-7 (1.11.99) | letzte Kalibrierung: | 16.5.2000 |
| Temperatur: | 25 °C | Benutzer: | Supervisor |
| Nullpunkt: | | Puffer 1: | 7,010 pH |
| Empfindlichkeit: | | Puffer 2: | 4,000 pH |
| <u>Reagenzzugabe:</u> | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| <u>Blank:</u> | | Blankvolumen: | 0,0000 ml |
| Rührgeschwindigkeit am Rührer selbst: | 6 | | |

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK40

TITRATOR

ALK40TIT1.1

Alk

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| AK | ALK43 | TITRATOR | ALK43TIT1.1 | - | 1 |

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 4.3

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------------|----|-----|
| ALK1.1 | (20 µmol/l) | | |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ALK1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | --- |
| HFA | C2.1.1 / C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: C1;82;-3;-3;-3 Elementbestimmung: D;10;4;2;7;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die H⁺-Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. Alkalinität-Gran).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 4.3 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Titration auf den Endpunkt 4.3 oder in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen.

Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

$$\text{Säurekapazität} = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- - \text{H}^+ \text{ [mmol/l]}$$

Bei den verbleibenden 2/3 der Proben sind andere puffernde Substanzen (schwache, organische (Huminsäuren), anorganische Säuren und Basen) vorhanden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung TIT2.1 | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure-Base-Status eines episodisch sauren Fließgewässers im Schwarzwald. Freiburger Geographische Hefte 51, 1997 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| AK | ALK43 | TITRATOR | ALK43TIT1.1 | - | 2 |

Alk

Störungen:

Durch Lagerung der Probe kann die Alkalinität/Säurekapazität durch mikrobielle und chemische Umsetzungen, sowie durch Aufnahme bzw. Abgabe von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft verändert werden. Diese Prozesse werden durch höhere Temperaturen und Licht beschleunigt. Die Temperatur der Probe bei der Messung und die Ionenstärke der Probe haben ebenfalls einen Einfluss auf die Alkalinität.

Analysengeräte und Zubehör:

Titratortimer TIM 900, Fa. Radiometer

Autobürette ABU901, mit Büretteneinheit ST-20N, 5 ml, Fa. Radiometer

Automatischer Probenehmer SAC80, mit Probenteller mit 20 Positionen und Rührer, Fa. Radiometer

Probengefäße, Gesamtvolumen 70 ml, für Probenvolumen 20 ml, PE, Fa. Radiometer

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7

Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0, Fa. Merck

Pufferlösungen: pH 4.01, 7.00, Fa. Mettler-Toledo, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Regenerationslösung für Elektroden, HF-haltig, von z.B. Fa. Ingold

KCl-Kristalle (Fa. Radiometer), zum Einfüllen in die Elektrode

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

I 3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1 l-Kolben eingewogen und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

II 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

III 0.01 M NaOH: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

IV 0.005 M Na₂CO₃: 0,53 g Na₂CO₃ in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

V 0,0001 M Na₂CO₃: 2 ml von Lösung IV mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen.

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------|---------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | offen (am Gerät) | geschlossen (im Kühlschrank) | |
| I | 1 Jahr | 1 Jahr | / |
| II | 1 Woche | 2 Monate | / |
| III | 2-3 Tage | 4 Wochen | CO ₂ -Aufnahme |
| IV | 1 Tag | 8 Wochen | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| AK | ALK43 | TITRATOR | ALK43TIT1.1 | - | 3 |

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | |
|----------------------|--------|
| Puffer | PH 7,0 |
| Puffer | PH 4,0 |

Mehrelementbestimmung:

| ALK40 | ALK43 | ALK45 |
|-------|-------|-------|
| 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| 4,0 | 4,0 | 4,0 |

Kontrollstandards:

| | |
|--------|---------|
| Puffer | PH 4,00 |
| Puffer | PH 4,01 |
| Puffer | PH 7,00 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT 2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5 |
| Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und alle 10 Proben, erlaubte Abweichung +/- 0.02 (s.o.). Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer. Bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0.02 werden die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: Zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen. Bei 20 ml-Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen. Bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung, bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| AK | ALK43 | TITRATOR | ALK43TIT1.1 | - | 4 |

Alk

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT2.1 beschrieben abspeichern. Datenlisten abheften.

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

| | | | |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|
| Methode: | Alkalinität | | |
| Min. Bürettengeschw.: | 1% | Max. Bürettengeschw.: | 10,0% |
| Maximalvolumen: | 15 ml | | keine Vordosierung |
| Richtung: | Absteigend | | Autoskalierung |
| Anzahl EPs: | 4 | Ergebniseinheit: | ml |
| Probemenge in: | Volumen | Ergebnis als: | Sum. |
| Endpunkt 1: | 4,50 pH | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Wartezeit 1: | 10 Sekunden | | |
| Endpunkt 2: | 4,30 pH | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Wartezeit 2: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 3: | 4,00 pH | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Wartezeit 3: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 4: | 3,70 pH | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Wartezeit 4: | 5 Sekunden | | |
| Faktor 1: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname1: | pH 4,50 | Ergebniseinheit 1: | ml |
| Faktor 2: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 2: | pH 4,30 | Ergebniseinheit 2: | ml |
| Faktor 3: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 3: | pH 4,00 | Ergebniseinheit 3: | ml |
| Faktor 4: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 4: | pH 3,70 | Ergebniseinheit 4: | ml |
| <u>Titrant</u> | Salzsäure | Letzte Standardisierung: | 16.5.2000 |
| Konzentration: | 0,0100 mol/l | Benutzer: | Supervisor |
| | | Methode: | (Manuell eingegeben) |
| <u>Elektrode</u> | pH30001-7 (1.11.99) | letzte Kalibrierung: | 16.5.2000 |
| Temperatur: | 25 °C | Benutzer: | Supervisor |
| Nullpunkt: | | Puffer 1: | 7,010 pH |
| Empfindlichkeit: | | Puffer 2: | 4,000 pH |
| <u>Reagenzzugabe:</u> | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| <u>Blank:</u> | | Blankvolumen: | 0,0000 ml |
| Rührgeschwindigkeit am Rührer selbst: | 6 | | |

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK43

TITRATOR

ALK43TIT1.1

Alk

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | ALK45TIT1.1 | - | 1 |

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 4.5

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------------|----|-----|
| ALK1.1 | (20 µmol/l) | | |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ALK1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO9963-1 |
| HFA | C2.1.1 / C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: C1;82;-3;-3;-3 Elementbestimmung: D;10;4;2;7;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die H⁺- Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. Alkalinität-Gran).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 4.5 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Titration auf den Endpunkt 4.5 oder in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen.

Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

$$\text{Säurekapazität} = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- - \text{H}^+ \text{ [mmol/l]}$$

Bei den verbleibenden 2/3 der Proben sind andere puffernde Substanzen (schwache, organische (Huminsäuren), anorganische Säuren und Basen) vorhanden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung TIT2.1 | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure-Base-Status eines episodisch sauren Fließgewässers im Schwarzwald. Freiburger Geographische Hefte 51, 1997 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | ALK45TIT1.1 | - | 2 |

Alk

Störungen:

Durch Lagerung der Probe kann die Alkalinität/Säurekapazität durch mikrobielle und chemische Umsetzungen, sowie durch Aufnahme bzw. Abgabe von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft verändert werden. Diese Prozesse werden durch höhere Temperaturen und Licht beschleunigt. Die Temperatur der Probe bei der Messung und die Ionenstärke der Probe haben ebenfalls einen Einfluss auf die Alkalinität.

Analysengeräte und Zubehör:

Titratortimer TIM 900, Fa. Radiometer

Autobürette ABU901, mit Büretteneinheit ST-20N, 5 ml, Fa. Radiometer

Automatischer Probenehmer SAC80, mit Probenteller mit 20 Positionen und Rührer, Fa. Radiometer

Probengefäße, Gesamtvolumen 70 ml, für Probenvolumen 20 ml, PE, Fa. Radiometer

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7

Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0, Fa. Merck

Pufferlösungen: pH 4.01, 7.00, Fa. Mettler-Toledo, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Regenerationslösung für Elektroden, HF-haltig, von z.B. Fa. Ingold

KCl-Kristalle (Fa. Radiometer), zum Einfüllen in die Elektrode

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

I 3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1 l-Kolben eingewogen und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

II 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

III 0.01 M NaOH: Die Titrisolampulle in einen 1 l-Kolben geben und mit Na₂CO₃ auf 1 l auffüllen.

IV 0.005 M Na₂CO₃: 0,53 g Na₂CO₃ wasserfrei in einen 1 l-Kolben geben und mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.

V 0,0001 M Na₂CO₃: 2 ml von Lösung IV mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen.

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------|---------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | offen (am Gerät) | geschlossen (im Kühlschrank) | |
| I | 1 Jahr | 1 Jahr | / |
| II | 1 Woche | 2 Monate | / |
| III | 2-3 Tage | 4 Wochen | CO ₂ -Aufnahme |
| IV | 1 Tag | 8 Wochen | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | ALK45TIT1.1 | - | 3 |

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | |
|----------------------|--------|
| Puffer | PH 7,0 |
| Puffer | PH 4,0 |

Mehrelementbestimmung:

| ALK40 | ALK43 | ALK45 |
|-------|-------|-------|
| 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| 4,0 | 4,0 | 4,0 |

Kontrollstandards:

| | |
|--------|---------|
| Puffer | PH 4,00 |
| Puffer | PH 4,01 |
| Puffer | PH 7,00 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT 2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5 |
| Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und alle 10 Proben, erlaubte Abweichung +/- 0.02 (s.o.). Bei höherer Abweichung wird die Eichung und dann die Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt. Bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0.02 werden die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: Zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen. Bei 20 ml-Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen. Bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung, bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | ALK45TIT1.1 | - | 4 |

Alk

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT2.1 beschrieben abspeichern. Datenlisten abheften.

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

| | | | |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|
| Methode: | Alkalinität | | |
| Min. Bürettengeschw.: | 1% | Max. Bürettengeschw.: | 10,0% |
| Maximalvolumen: | 15 ml | | keine Vordosierung |
| Richtung: | Absteigend | | Autoskalierung |
| Anzahl EPs: | 4 | Ergebniseinheit: | ml |
| Probemenge in: | Volumen | Ergebnis als: | Sum. |
| Endpunkt 1: | 4,50 pH | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Wartezeit 1: | 10 Sekunden | | |
| Endpunkt 2: | 4,30 pH | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Wartezeit 2: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 3: | 4,00 pH | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Wartezeit 3: | 5 Sekunden | | |
| Endpunkt 4: | 3,70 pH | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Wartezeit 4: | 5 Sekunden | | |
| Faktor 1: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 1: | pH 4,50 | Ergebniseinheit 1: | ml |
| Faktor 2: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 2: | pH 4,30 | Ergebniseinheit 2: | ml |
| Faktor 3: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 3: | pH 4,00 | Ergebniseinheit 3: | ml |
| Faktor 4: | 1,0000 | Molekulargewicht: | 100,000 |
| Ergebnisname 4: | pH 3,70 | Ergebniseinheit 4: | ml |
| <u>Titrant</u> : | Salzsäure | Letzte Standardisierung: | 16.5.2000 |
| Konzentration: | 0,0100 mol/l | Benutzer: | Supervisor |
| | | Methode: | (Manuell eingegeben) |
| <u>Elektrode:</u> | pH30001-7 (1.11.99) | letzte Kalibrierung: | 16.5.2000 |
| Temperatur: | 25 °C | Benutzer: | Supervisor |
| Nullpunkt: | | Puffer 1: | 7,010 pH |
| Empfindlichkeit: | | Puffer 2: | 4,000 pH |
| <u>Reagenzzugabe:</u> | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| <u>Blank:</u> | | Blankvolumen: | 0,0000 ml |
| Rührgeschwindigkeit am Rührer selbst: | 6 | | |

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK45

TITRATOR

ALK45TIT1.1

Alk

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-----------|-------|
| Alk | ALK43 | TITRATOR | Alkalinität-43 | - | 1 |

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT - 43

KANN NUR RECHNERISCH ERMITTELT WERDEN !!!

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|----|----|-----|
| ALK1.1 | | | |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ALK1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | --- |
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: C1;80;-3;-3;-3 Elementbestimmungsmethode: D;10;2;4;1;6;3 |

I. Berechnung:

Die mittels des Titrators ermittelte Säureverbrauchsmenge für den pH-Wert 4,3 wird, wie folgt, mit dem Titer der Säure und dem vorgelegten Probenvolumen verrechnet:

$$\text{Alkalinität - 43 [mmolc/l]} = \frac{\text{Verbrauch Säure [ml]} * \text{Titer [mol/l]} * 1000}{\text{Volumen Probe [ml]}} - 0,05$$

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|----------------------|---|
| Kurzanleitung TIT2.1 | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure-Base-Status eines episodisch sauren Fließgewässers im Schwarzwald. Freiburger Geographische Hefte 51, 1997 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 Höll, K., Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-----------|-------|
| Alk | ALK43 | TITRATOR | Alkalinität-43 | - | 2 |

Alk

II. Datendokumentation:

Daten wie in TIT2.1 beschrieben abspeichern. Datenlisten abheften.

III. Methodenverweis:

ALK43TIT1.1 und folgende.

VI. Bemerkungen:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-----------|-------|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | Alkalinität-45 | - | 1 |

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT - 45

KANN NUR RECHNERISCH ERMITTELT WERDEN !!!

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|----|----|-----|
| ALK1.1 | | | |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ALK1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | --- |
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: C1;80;-3;-3;-3 Elementbestimmungsmethode: D;10;2;4;8;6;3 |

I. Berechnung:

Die mittels des Titrators ermittelte Säureverbrauchsmenge für den pH-Wert 4,5 wird, wie folgt, mit dem Titer der Säure und dem vorgelegten Probenvolumen verrechnet:

$$\text{Alkalinität - 45 [mmol/l]} = \frac{\text{Verbrauch Säure [ml]} * \text{Titer [mol/l]} * 1000}{\text{Volumen Probe [ml]}} - 0,03$$

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|----------------------|---|
| Kurzanleitung TIT2.1 | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure-Base-Status eines episodisch sauren Fließgewässers im Schwarzwald. Freiburger Geographische Hefte 51, 1997 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 Höll, K., Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-----------|-------|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | Alkalinität-45 | - | 2 |

Alk

II. Datendokumentation:

Daten wie in TIT2.1 beschrieben abspeichern. Datenlisten abheften.

III. Methodenverweis:

ALK45TIT1.1 und folgende.

VI. Bemerkungen:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|---------|----------|------------------|-----------|-------|
| Alk | ALKGRAN | TITRATOR | Alkalinität-Gran | - | 1 |

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT nach GRAN

KANN NUR RECHNERISCH ERMITTELT WERDEN !!!

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|----|----|-----|
| ALK1.1 | | | |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ALK1.1 |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | --- |
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: C1;82;-3;-3;-3 Elementbestimmungsmethode: D;10;4;2;7;6;3 |

I. Berechnung:

Die mittels des Titrators ermittelten Säureverbrauchsmengen für die jeweiligen pH-Werte werden wie folgt mit dem Titer der Säure und dem vorgelegten Probenvolumen verrechnet:
Zunächst wird berechnet wieviel mol Säure (H⁺) benötigt wird, um in der Probe eine den 4 pH-Werten entsprechende Protonenkonzentration einzustellen:

$$V_n [\text{mol}] = \frac{\text{Verbrauch Säure [ml]} * \text{Titer [mol/l]}}{1000} \quad n = \text{pH}3,7; \text{pH}4,0; \text{pH}4,3; \text{pH}4,5$$

Dann wird die H⁺-Konzentration in der Gesamtlösung für die 4 Titrationsstufen berechnet.:

$$H_n [\text{mol}] = 10^{-\text{pH}} * \frac{\text{Probenvolumen [ml]} + \text{Verbrauch Säure [ml]}}{1000} \quad n = \text{pH}3,7; \text{pH}4,0; \text{pH}4,3; \text{pH}4,5$$

Die V-Werte (X) werden gegen die H-Werte (Y) aufgetragen. Für diese vier Punkte wird eine Ausgleichsgerade (Regressionsgerade) und der Korrelationskoeffizient berechnet. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt berechnet sich die Alkalinität nach GRAN wie folgt:

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|----------------------|---|
| Kurzanleitung TIT2.1 | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure-Base-Status eines episodisch sauren Fließgewässers im Schwarzwald. Freiburger Geographische Hefte 51, 1997 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 Höll, K., Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|---------|----------|------------------|-----------|-------|
| Alk | ALKGRAN | TITRATOR | Alkalinität-Gran | - | 2 |

$$\text{ANC} [\mu\text{mol/l}] = \frac{- \text{Achsenabschnitt} [\text{mol}] * 10^6}{\text{Steigung} [\text{mol/mol}] * \frac{\text{Probenvolumen} [\text{ml}]}{1000}}$$

Der Korrelationskoeffizient sollte >0.99 sein.

II. Datendokumentation:

Daten wie in TIT2.1 beschrieben abspeichern. Datenlisten abheften.
In diesem Arbeitsblatt werden die Messdaten nach Gran verrechnet.

III. Methodenverweis:

ALK37TIT1.1, ALK40TIT1.1, ALK43TIT1.1, ALK45TIT1.1 und folgende.

VI. Bemerkungen:

Bei einigen Proben, insbesondere Lysimeterlösungen ist der Titrationsverlauf nicht linear, da in der Lösung puffernde Substanzen, wie z.B. Huminstoffe und -säuren enthalten sind.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

Ba

B A R I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|-------|-------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,002 | 0,008 | 15 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D4.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;-1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrix-Störungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S14.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.1 | 2 |

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf
 Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ba: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Ba
 Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der Na-, P-, und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l Na, P und S.

Standardlösung A2: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 1 ml der Al-, Ba-, K- und Mn-, sowie 0,5 ml der Ca-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, K und Mn, 10 mg/l Ca, 4 mg/l Ba.

Standardlösung A3: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 100 mg/l Al, Ca und Fe.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.1 | 3 |

Ba

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ba auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|-------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ba |
| A1SM | 0,0 mg/l Ba |
| A2SM | 4,0 mg/l Ba |
| A3SM | 0,0 mg/l Ba |
| A4 | 0,0 mg/l Ba |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K24 | 0,0 mg/l Ba |

| | |
|--|--|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ba 233.527 BG – 6 Blank A2SM |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl:1 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration „Standard“. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Cäsiumlösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.1 | 4 |

Königswasserauflösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Ba

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|---------|--|
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardauflösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ba-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.05.2005

Ba

B A R I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|-------|-------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,002 | 0,008 | 15 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D4.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S14.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.2 | 2 |

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf
 Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ba: ICP-Standard (Fa. B. Kraft)=> 1 g/l Ba

Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft)=> jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1SM: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Al- und Mg-, 0,25 ml der Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni- sowie 0,5 ml der Zn-ICP-Stammlösungen, sowie je 1 ml der Na-, P- und S- AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 ppm Na, P und S, 10 ppm Al und Mg, je 1000 ppb Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 2000 ppb Zn.

Standardlösung A2SM: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Ca- und Fe-, je 1 ml der Mn- und Ba- und 0,5 ml der Pb- ICP-Stammlösungen, sowie 0,5 ml der 5 g/l K- AAS-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.2 | 3 |

Ba

Standardlösung A3SM: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg- und 1 ml der Mn - AAS-Stammlösungen, sowie 2,5 ml der 1 g/l Ti- ICP-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg 20 ppm Mn, 10 ppm Ti.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ba auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|-------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ba |
| A1SM | 0,0 mg/l Ba |
| A2SM | 4,0 mg/l Ba |
| A3SM | 0,0 mg/l Ba |
| A4 | 0,0 mg/l Ba |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K24 | 0,0 mg/l Ba |

| | |
|--|--|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ba 233.527 BG – 6 Blank A2SM |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP8.2 | 4 |

Ba

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.2 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration „Standard“. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Cäsiumlösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ba-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP10.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

Ba

B A R I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|------|------|-----|
| AKT2.1 | 0,09 | 0,31 | 75 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | AKT2.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885, jedoch andere Wellenlänge |
| HFA | D4.1.5.3 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;6 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Geräteparameter Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP10.1 | 2 |

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental, mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Elemental
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 Dilutor Microlab plus 1000 der Fa. Hamilton

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ba: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Ba

Standardlösungen:

Standardlösung AKT: In einen 100 ml-Glaskolben werden 4 ml der Ba-Stammlösung und 10 ml der für die Perkolatation verwendeten 0,1 molaren MgCl₂-Lösung gegeben. Der Kolben wird mit H₂O bidemin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

=> 40 mg/l Ba

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ba |
| Ba40 | 40,0 mg/l Ba |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K6 | 20,0 mg/l Ba |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP10.1 | 3 |

Ba

| | |
|---------------------|---|
| <u>Methode:</u> | AKT |
| Linie: | Ba |
| Wellenlänge: | 230.424 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank Ba40 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 20 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in der 1:10 verdünnten 0,1 molaren MgCl₂-Lösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

Da Barium ohne Zusatz von Sc als internem Standard gemessen wird, müssen das T-Stück und die Glasspirale aus dem Probenzuführungssystem entfernt werden.

Alle Proben werden vor der Messung mit einem Dilutor mit H₂O bidemin. 1:10 verdünnt.

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K6; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ba-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Anhang Nr.

1

für

Ba

Bages

ICP(sim)

BaBagesICP10.1

Ba

Geräteparameter:

ANALYSIS PREFERENCES

| Sample Options | Source |
|--|---|
| Repeats: <input type="text" value="4"/> | Light Source: <input type="text" value="ICAP"/> |
| Delay time: <input type="text" value="0"/> seconds | |
| Sample flush time: <input type="text" value="75"/> seconds | |
| | <input checked="" type="checkbox"/> Auto-Increment Sample Names |
| | <input type="checkbox"/> Use Sample Weight Corrections |
| | <input type="checkbox"/> Use Manual Plasma Conditions |
| Analysis Maximum Integration Times (seconds) | Calibration Mode |
| Low WL Range: <input type="text" value="10"/> | <input type="text" value="Concentration"/> |
| High WL Range: <input type="text" value="1"/> | |

Source Settings

| Plasma Settings |
|---|
| Nebulizer Pump |
| Flush Pump Rate (rpm): <input type="text" value="80"/> 1,48 ml/min |
| Analysis Pump Rate (rpm): <input type="text" value="80"/> 1,48 ml/min |
| Pump Relaxation Time (sec): <input type="text" value="0"/> |
| Pump Tubing Type: <input type="text" value="Tygon-Orange"/> |
| RF Power: <input type="text" value="1350"/> W |
| Nebulizer Flow: <input type="text" value="31.0"/> PSI |
| Auxiliary Gas: <input type="text" value="1.5"/> lpm |

Sequence Automation

| Initial Actions | | | Global QC Properties | | |
|---|-------------|----------------|--|---|--|
| | Operation | Failure Action | | | |
| 1 | Standardize | None | Number of failed lines to fail a QC sample | <input type="text" value="1"/> | |
| 2 | K6 | None | Maximum QC visits per tube location | <input type="text" value="6"/> | |
| <input type="checkbox"/> Add Action | | | <input checked="" type="checkbox"/> | Restandardize QC failed lines only | |
| <input checked="" type="checkbox"/> At the end of the initial actions phase halt sequence on any QC-failure | | | <input checked="" type="checkbox"/> | Continue on 2nd QC failure Warning: the default behavior on 2nd QC failure is to halt sequence | |
| Continuing Actions | | | <input type="checkbox"/> | Sound alarm on 1st QC failure <input type="text"/> sec | |
| | Operation | Freq | Failure Action | <input type="checkbox"/> | Sound alarm on 2nd QC failure <input type="text"/> sec |
| 1 | K6 | 16 | Standardize, Recheck, QC | | |
| <input type="text" value=""/> Add Action | | | | | |
| End Actions | | | Autosampler | | |
| | Operation | Failure Action | | | |
| 1 | K6 | None | Standard rinse time | <input type="text" value="1"/> sec | |
| <input type="text" value=""/> Add Action | | | <input type="checkbox"/> | Sipper step ahead Step ahead-time <input type="text"/> sec | |
| <input type="checkbox"/> At the end of the end actions invalidate data on any QC failure ? | | | | | |

Internal Standard

| Internal Standard Timing Group | | Lines that Reference NO Internal Standard | |
|---|----------------------|---|--|
| Internal Standard Lines | Referencing Lines | | |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text" value="Ba230.424{146}"/> | |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | |
| <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | |
| <input type="text" value=""/> Select Internal Stds... | | <input type="text"/> | |
| Gate 1 (sec): <input type="text" value="0"/> | | <input type="text"/> | |
| Gate 2 (sec): <input type="text" value="0"/> | | <input type="text"/> | |
| <input type="checkbox"/> Use as Internal Std Only | | <input type="text"/> | |

Anhang Nr.

1

für

Ba

Bages

ICP(sim)

BaBagesICP10.1

Ba**Element Subarray Report**

| Element, Wavelength and Order | | | | | Left Background | | | Right Background | | |
|-------------------------------------|----------|----------|-------------|-------------|-------------------------------------|----------|-------|-------------------------------------|----------|-------|
| | Subarray | Subarray | Examination | Examination | ? | Location | Width | ? | Location | Width |
| | Width | Height | Location | Width | | | | | | |
| Ba230.424{146} | 21 | 3 | 10 | 3 | <input checked="" type="checkbox"/> | 1 | 1 | <input checked="" type="checkbox"/> | 21 | 1 |

Element Standards Report

| Element, Wavelength and Order | Calibration Standards | | | | | | | | | | Calibration Details | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|----------|----------|-----------|
| | Blank* | | Ba10 | | Ba20 | | Ba30 | | Ba40* | | Ba50 | | A0 | A1 | A2 |
| | ? | Conc | ? | Conc | ? | Conc | ? | Conc | ? | Conc | ? | Conc | Offset | Gain | Curvature |
| Ba230.424{146} | <input checked="" type="checkbox"/> | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | 20 | <input checked="" type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | | 1,526340 | 0,223620 | -0,000100 |

* verwendete Standards für die Nachkalibration

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP16.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

Ba

B A R I U M

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|--------|--------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,0002 | 0,0006 | 6 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D4.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Die Plasmabetrachtung erfolgt radial.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP6500 Sammelanhang S20.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP16.1 | 2 |

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
 Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt)
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
 Dilutor der Fa. Hamilton, Microlab plus 1000

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ba: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Ba
 Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
 AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GA1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der Cd-, sowie je 0,25 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Zn-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- Mn- und Na-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,1 ml der P- und S, 0,25 ml der K- sowie 1 ml der Ca-AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, 100 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 400 µg/l Zn, 2 mg/l Al, Fe, Mn, Na, P und S, 4 mg/l Mg, 5 mg/l K, 20 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP16.1 | 3 |

Ba

Standardlösung GA2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,25 ml der Cd-, sowie jeweils 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,2 ml der Zn-, 0,25 ml der K-, je 0,5 ml der Mg- und Pb-, 1 ml der Ba-, sowie je 5 ml der Al- und Fe-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Mn-, Na- und P-, sowie 2 ml der Ca-AAS-Standardlösung zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, 200 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 800 µg/l Zn, 2000 µg/l Pb, 1 mg/l K, 2 mg/l Mg, 4 mg/l Ba, 10 mg/l Mn, Na und P, 20 mg/l Al und Fe, 40 mg/l Ca.

Standardlösung GA3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,375 ml der Cd- und 0,75 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,25 ml der Ca-, 0,3 ml der Zn- und 2 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, je 2 ml der Al-, K- und Mg-, sowie 5 ml der Fe-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 150 µg/l Cd, 300 µg/l Cu, 1200 µg/l Zn, 1 mg/l Ca, 8 mg/l Ti, 20 mg/l Mn, Na, P und S, 40 mg/l Al und K, 100 mg/l Fe.

Standardlösung GA4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der As-, je 0,25 ml der Na- und Mn- sowie 0,5 ml der Ti-ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,05 ml der P-, 0,25 ml der S-, je 1 ml der K- und Mg-, 2 ml der Fe- sowie je 5 ml der Al- und Ca-AAS-Standardlösungen. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 500 µg/l As, 1 mg/l Mn, Na und P, 2 mg/l Ti, 5 mg/l S, 20 mg/l K und Mg, 40 mg/l Fe, 100 mg/l Al und Ca.

Standardlösung GA5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 0,75 ml der Co- und Ni- sowie 1 ml der Cr-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,4 ml der Zn- und 4 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Ca-, Mn-, Na- und P sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, K- Mg- und S-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 300 µg/l Co und Ni, 400 µg/l Cr, 1600 µg/l Zn, 5 mg/l Ca, Mn, Na und P, 10 mg/l Al, Fe, Mg, K und S, 16 mg/l Ti.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP16.1 | 4 |

Ba

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ba auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S20.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|-------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ba |
| GA1 | 0,0 mg/l Ba |
| GA2 | 4,0 mg/l Ba |
| GA3 | 0,0 mg/l Ba |
| GA4 | 0,0 mg/l Ba |
| GA5 | 0,0 mg/l Ba |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K24 | 0,0 mg/l Ba |

| | |
|---|--|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [$\mu\text{g/l}$]: <u>Standards:</u> | Ba 455.403 radial BG – OMG Blank GA2 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 <u>Untergrund-Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO_3 angesetzt (7,5 ml HNO_3 65 %, suprapur in 250 ml H_2O bidemin.)

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP16.1 | 5 |

Ba

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S20.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet. Königswasserauflösungs-Lösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

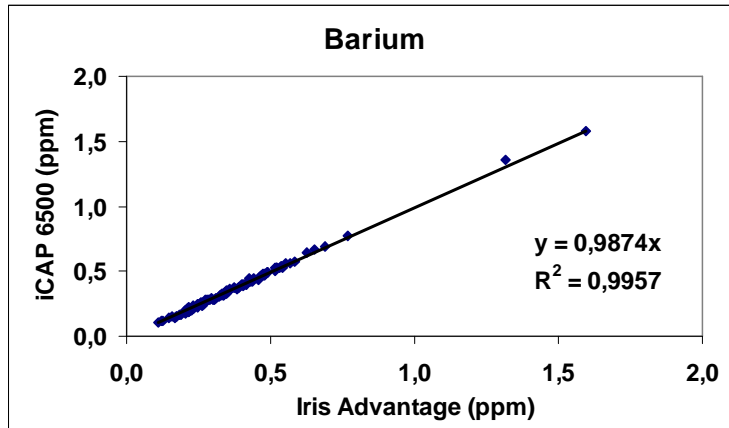
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ba-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP 6500:**Ba**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode BaBagesICP8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007.



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|--------|-------|---------------|-------|
| C | Canorg | TOC3 | CCanorgTOC3.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.1999

K O H L E N S T O F F anorganisch

C

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

| | | | |
|------------------------------|--|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | | (1,0) | 100 |
|------------------------------|--|-------|-----|

geeignet für:

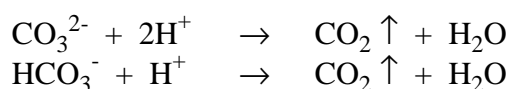
| | |
|---------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|-----------------|
| Norm | --- |
| HFA | D31.3.4.3 |
| HFA-Code | D;8;2;1;3;-1;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch Zusatz von Säure (Phosphorsäure) in Kohlendioxid umgewandelt. Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) aus der Probe ausgetrieben. Die Kohlendioxidkonzentration wird durch Messung der IR-Absorption ermittelt.



Die Probe wird in das mit Phosphorsäure auf einem porösen Trägermaterial gefüllte, auf 160 °C erhitzte Reaktionsrohr injiziert, aus dem das entstehende Kohlendioxid (s.o.) durch den Trägergasstrom (O₂) ausgetrieben wird. Anschliessend wird durch Temperaturabsenkung Wasser entfernt. Halogene werden anschließend im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäss gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle.

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen, einatomige Gase absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund wird Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Das Trägergas Sauerstoff absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Sauerstoff befindet.

In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

Gemessen wird die Peakfläche, wie bei der Bestimmung von organischem Kohlenstoff.

| | |
|----------------------|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC3.1 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| C | Canog | TOC3 | CCanorgTOC3.1 | 2 |

C

Störungen:

Leichtflüchtige organische Verbindungen täuschen eine höhere Kohlendioxidkonzentration und damit eine höhere Konzentration an anorganischem Kohlenstoff vor. Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogenabsorbergefäß gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100, Fa. Dimatec

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), Fa. Dimatec

Probengefäße 20 ml aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Natriumcarbonat: Na_2CO_3 (p.a.), wasserfrei (30 Min bei 500-600 °C getrocknet, im Exsikkator über Silicagel abgekühlt und aufbewahrt)

Natriumhydrogencarbonat: NaHCO_3 p.a., (über Silicagel im Exsikkator gelagert)

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Dimatec)

Phosphorsäure (85 %) (p.a.)

TIC-Katalysator, poröses Trägermaterial (G3195)

Trägermaterial TIC Raschig-Ringe (R1725)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

keine

2. Reagenzlösungen:

Phosphorsäure 25 %: 73,5 ml 85 %ige Phosphorsäure wird mit H_2O demin. auf 250 ml aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

C (IC-Stammlösung): 3,50 g NaHCO_3 und 4,41 g Na_2CO_3 demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen.
=> 1 g/l C

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| C | Canog | TOC3 | CCanorgTOC3.1 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

| <u>1. Standardreihe</u> IC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 100 |
| 2,0 mg/l C | 100 |
| 3,0 mg/l C | 100 |
| 4,0 mg/l C | 100 |
| 5,0 mg/l C | 100 |
| 6,0 mg/l C | 100 |
| 7,0 mg/l C | 100 |
| 8,0 mg/l C | 100 |
| 9,0 mg/l C | 100 |
| 10,0 mg/l C | 100 |

| <u>2. Standardreihe</u> IC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 10,0 mg/l C | 100 |
| 20,0 mg/l C | 100 |
| 30,0 mg/l C | 100 |
| 40,0 mg/l C | 100 |
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 60,0 mg/l C | 100 |
| 70,0 mg/l C | 100 |
| 80,0 mg/l C | 100 |
| 90,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|------------|
| IC5 | 5,0 |
| IC10 | 10,0 mg/l |
| IC20 | 20,0 mg/l |
| IC30 | 30,0 mg/l |
| IC50 | 50,0 mg/l |
| IC80 | 80,0 mg/l |
| IC100 | 100,0 mg/l |

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| C | Canog | TOC3 | CCanorgTOC3.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: $\leq 3\%$ bei Standardreihe 1, $\leq 1\%$ bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion), Sollwert \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | IC5, IC10, IC20, IC30, IC50, IC80, IC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei IC5 10 %, bei IC10-IC100 5 %. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; Das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 3\%$ sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Anleitung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen IC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RelaqS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|--------|-------|---------------|-------|
| C | Canorg | TOC3 | CCanorgTOC3.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

K O H L E N S T O F F anorganisch

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------------|------|------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | 0,23 | 0,69 | 100 |

geeignet für:

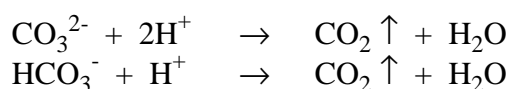
| | |
|---------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|-----------------|
| Norm | --- |
| HFA | D31.3.4.3 |
| HFA-Code | D;8;2;1;3;-1;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch Zusatz von Säure (Phosphorsäure) in Kohlendioxid umgewandelt. Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) aus der Probe ausgetrieben. Die Kohlendioxidkonzentration wird durch Messung der IR-Absorption ermittelt.



Die Probe wird in das mit Phosphorsäure auf einem porösen Trägermaterial gefüllte, auf 160 °C erhitzte Reaktionsrohr injiziert, aus dem das entstehende Kohlendioxid (s.o.) durch den Trägergasstrom (O₂) ausgetrieben wird. Anschließend wird durch Temperaturabsenkung Wasser entfernt. Halogene werden anschließend im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle.

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Gase absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund wird Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Das Trägergas Sauerstoff absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung kommt es zu einer Erwärmung des Messgases und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Sauerstoff befindet.

In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

Gemessen wird die Peakfläche, wie bei der Bestimmung von organischem Kohlenstoff.

| | |
|----------------------|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC3.1 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| C | Canog | TOC3 | CCanorgTOC3.2 | 2 |

C

Störungen:

Leichtflüchtige organische Verbindungen täuschen eine höhere Kohlendioxidkonzentration und damit eine höhere Konzentration an anorganischem Kohlenstoff vor. Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogenabsorbergefäß gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100, Fa.Dimatec

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), von Fa.Dimatec

Probengefäße 20 ml aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Natriumcarbonat: Na_2CO_3 (p.a.), wasserfrei (30 Min bei 500-600 °C getrocknet, im Exsikkator über Silicagel abgekühlt und aufbewahrt)

Natriumhydrogencarbonat: NaHCO_3 p.a., (über Silicagel im Exsikkator gelagert)

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa. Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Phosphorsäure (85 %) (p.a.)

TIC-Katalysator, poröses Trägermaterial (G3195)

Trägermaterial TIC Raschig-Ringe (R1725)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

keine

2. Reagenzlösungen:

Phosphorsäure 25 %: 73,5 ml 85 %ige Phosphorsäure wird mit H_2O demin. auf 250 ml aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

C (IC-Stammlösung): 3,50 g NaHCO_3 und 4,41 g Na_2CO_3 demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen.
=> 1 g/l C

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| C | Canog | TOC3 | CCanorgTOC3.2 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

| <u>1. Standardreihe</u> IC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 100 |
| 2,0 mg/l C | 100 |
| 3,0 mg/l C | 100 |
| 4,0 mg/l C | 100 |
| 5,0 mg/l C | 100 |
| 6,0 mg/l C | 100 |
| 7,0 mg/l C | 100 |
| 8,0 mg/l C | 100 |
| 9,0 mg/l C | 100 |
| 10,0 mg/l C | 100 |

| <u>2. Standardreihe</u> IC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 10,0 mg/l C | 100 |
| 20,0 mg/l C | 100 |
| 30,0 mg/l C | 100 |
| 40,0 mg/l C | 100 |
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 60,0 mg/l C | 100 |
| 70,0 mg/l C | 100 |
| 80,0 mg/l C | 100 |
| 90,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|------------|
| IC5 | 5,0 |
| IC10 | 10,0 mg/l |
| IC20 | 20,0 mg/l |
| IC30 | 30,0 mg/l |
| IC50 | 50,0 mg/l |
| IC80 | 80,0 mg/l |
| IC100 | 100,0 mg/l |

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| C | Canog | TOC3 | CCanorgTOC3.2 | 4 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

C

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: $\leq 3\%$ bei Standardreihe 1, $\leq 1\%$ bei Standardreihe 2 Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion), Sollwert \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | IC5, IC10, IC20, IC30, IC50, IC80, IC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei IC5 10 %, bei IC10-IC100 5 %. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 3\%$ sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU | Siehe Methodenbeschreibung |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Anleitung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen IC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq3 bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | CN | CCgesCNS5.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 20.08.2004

K O H L E N S T O F F gesamt

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|-------------------------|----|---------------|-----------|
| ATNULL (Pflanze, Humus) | | 0,002 mg abs. | 2 mg abs. |
| ATNULL (Boden) | | 0,002 mg abs. | 6 mg abs. |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | ATNULL |
| Humus | ATNULL |
| Pflanze | ATNULL |
| Wasser | |

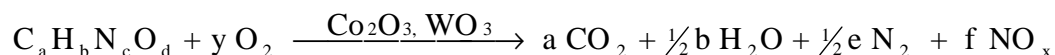
Methodenverweise:

| | |
|----------|---------------------------------|
| Norm | --- |
| HFA | D31.1.1.1, D31.1.2.1, D31.1.3.1 |
| HFA-Code | D;8;1;2;4;9;-1 |

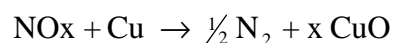
Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der Aufschluss der Probe (Boden-, Humus- oder Pflanzenmaterial) erfolgt durch Verbrennung im Sauerstoff/Heliumstrom bei einer Temperatur von 1000 °C, wobei die Proben dem Oxidationsrohr in Zinnkapseln zugeführt werden. Bei der Verbrennung des Zinns entstehen in unmittelbarer Nähe der Probe kurzfristig Temperaturen von 1600-1800 °C, wodurch auch schwer verbrennbare Substanzen wie schwer zersetzbare Carbonate (z.B. Dolomite) erfasst werden. Außerdem enthält das Oxidationsrohr Kobaltoxid und Wolframoxid, die als Katalysatoren dienen.

Bei der Oxidation der C- und N-haltigen Verbindungen entstehen folgende Stoffe:



Da organische Substanz neben C, H, O und N auch S sowie Halogene enthält, entstehen, neben den oben aufgeführten Verbindungen, flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Diese müssen vor dem Eintritt des Messgases in die Wärmeleitfähigkeitsmesszelle (WLD) aus dem Gasstrom entfernt werden, da sie sonst miterfasst würden. Sie werden an Silberionen, mit denen das als Katalysator dienende Kobaltoxid beschichtet ist, gebunden. Hinter dem Verbrennungsrohr befindet sich das mit Kupfer gefüllte Reduktionsrohr, in dem die Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden, und überschüssiger Sauerstoff aus dem Gasstrom entfernt wird:



| | |
|--|---|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Anhang1: Gasflussdiagramm Gerätekurzanleitung CN1.1 | Bedienungsanl. Elementaranalysator Euro EA Smith, Soil Analysis 1983 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | CN | CCgesCNS5.1 | 2 |

C

Das aus CO₂, N₂, H₂O und Helium bestehende Gasgemisch wird anschließend durch ein mit MgClO₄ gefülltes Glasrohr geleitet, um das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Helium wird als Trägergas verwendet, da es keine Reaktionen eingeht. Anschließend werden Kohlendioxid und Stickstoff gaschromatographisch getrennt. Zunächst durchströmt das aus Stickstoff und Helium, dann das aus Sauerstoff und Helium bestehende Gasgemisch die Messzelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Die Spannung der Messzelle wird mit der Spannung der Referenzmesszelle, die nur von Helium durchströmt wird, verglichen.

Gemessen wird die Peakfläche, da unterschiedliche organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und dadurch zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks gleich ist.

Störungen:

keine

Analysengeräte und Zubehör:

CN- Elementaranalysator Euro EA, mit automatischem Probengeber, Fa. Hekatech

Mikrowaage von Sartorius, ME5 0,001 mg

Zinnkapseln, 5 x 9 mm

Verschlusswerkzeug für die Zinnkapseln, Fa. Hekatech

Mikrotiterplatten

Pinzette, gerade und gebogen

Mikrospatel

Ionisationsgebläse Sartorius YIB01-0DR

Ascheeinsatz 17 mm, aus Keramik, Fa Hekatech

Reduktionsrohr (Quarzrohr mit Verjüngung auf 6 mm), Außendurchmesser 18 mm, Länge 450 mm

Chemikalien:

Ethylendinitrilotetraessigsäure EDTA Titriplex II (p.a.) Merck Nr. 1.08417

Magnesiumperchlorat granuliert (p.a.), Merck Nr. 5874

Quarzwolle

Quarzsplitter

Cu-Stäbchen (reduziert hohe Sauerstoffaufnahme) Nr. HE33835301, Fa.Hekatech

CHN-Oxidationsreaktor für Aschefänger, fertig befüllt mit (von unten): Quarzwolle, 10 g Co₂O₃,

Quarzwolle 1,2 g ,WO₃ auf 12 g Al₂O₃, Quarzwolle, Nr. HE46830510, Fa. Hekatech

Lösungen:

Keine

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | CN | CCgesCNS5.1 | 3 |

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

EDTA (Ethylendinitrilotetraessigsäure) C-Gehalt: 41,1 %

Eichung:

Vor Beginn der Messung werden Proben und Blindwerte zur Überprüfung der Eichung gemessen:

1. Eine Probe als sogn. Rohrputzer oder Einlaufprobe zur Konditionierung des Gerätes (Byp = Bypass).
2. Eine leere Zinnkartusche zur Überprüfung der Sauberkeit des Probengeberbereichs (Smp = Sample).
3. Zwei EDTA-Standards (ca. 1 mg und 3 mg) als (Smp = Sample).
4. Eine oder mehrere Kontrollproben, angepasst an die zu messenden Proben. (z.B. Spruce Needles bei Humus- und Pflanzenproben, Boden1 bei Boden.)

Die Messwerte der EDTA- und Kontrollstandards sollten nicht mehr als 1 % vom Sollwert abweichen. Die Fläche der Blindwertpeaks sollte < 12000 Flächeneinheiten sein.

Liegen die gemessenen Werte außerhalb der erlaubten Bereiche, so werden zunächst verschiedene Prüfungen am Gerät durchgeführt (s. Gerätekurzanleitung CN1.1). Führen diese nicht zu Messwerten von Standards und Blanks innerhalb der erlaubten Bereiche, so muss neu geeicht werden. Eine neue Eichung sollte außerdem nach dem Austausch des Oxidations- und/oder Reduktionreaktors erfolgen:

2 Konditionierungsproben (Zinnkartuschen mit Probe gefüllt), Byp = Bypass

1 leere Zinnkartusche, Byp = Bypass

1 leere Zinnkartusche, Blk = Blank

2 EDTA (ca. 1 und 3 mg), Std = Standard

2 EDTA (ca. 1 und 3 mg), Spc = Special

1-2 Kontrollstandards, Smp = Sample

Aus dem Blank und zwei EDTA-Standards wird die Eichung berechnet, die für die nachfolgenden Messungen verwendet werden kann.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung CN1.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|---------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.1 | EDTA 41,10 % C, erlaubte Abweichung 3 % Spruce Needles (Pflanze) 50,36 % C, erlaubte Abweichung 5 % Boden1 (Boden) 3,5 % C, erlaubte Abweichung 5 % |
| Standard-Material | QStM.1.2 | NFVH (Humus) 43,48 % C, erlaubte Abweichung 5 % |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | CN | CCgesCNS5.1 | 4 |

| | | |
|---------------------------------|--------|---|
| | | BZE-HUM (Humus) 47,951 % C, erlaubte Abweichung 8 % Beech leaves (Pflanze) 47,8 % C, erlaubte Abweichung 5 % NHARZ (Pflanze) 49,9 % C, erlaubte Abweichung 5 % Boden 4 (Boden) 2,42 % C, erlaubte Abweichung 5 % BZE-THUE (Boden) 0,797 % C, erlaubte Abweichung 5 % BioSoil (Boden) 1,3 %, erlaubte Abweichung 10 % Messung eines Standards alle 10 Proben, je nach Probenart im Wechsel |
| Kohlenstoffbilanz Festproben | QCB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

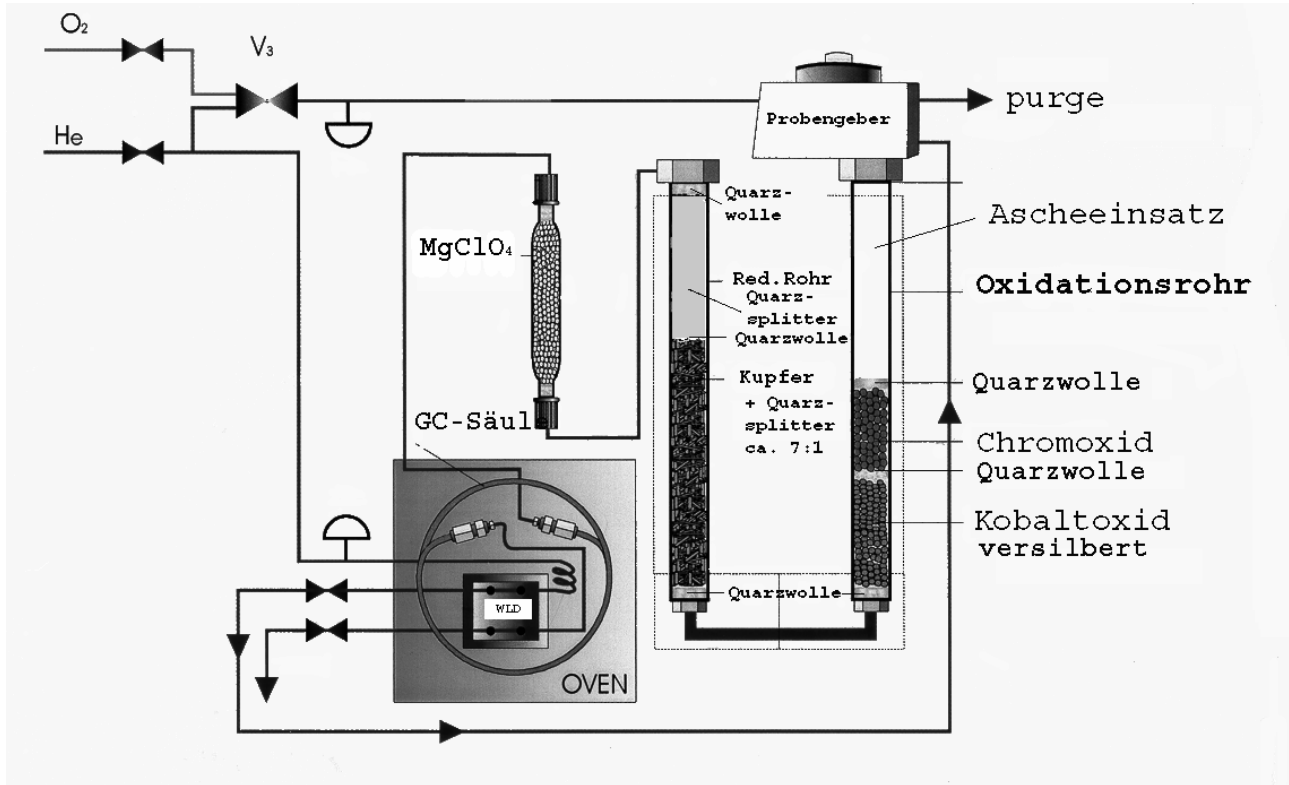
C

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen C-Gehalte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq3 bearbeitet.

Flussdiagramm Euro EA, Hekatech:

C



Anhang Nr.

1

für

C

Cges

CN

CCgesCNS5.1

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.1999

K O H L E N S T O F F g e s a m t

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|-----------------------------|----|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1 | | (1,0) | 500 |

geeignet für:

| | |
|---------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

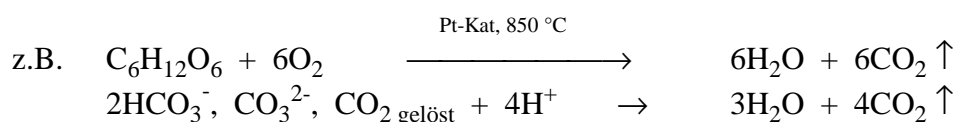
| | |
|----------|-----------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN 1484 |
| HFA | D31.1.4.1 |
| HFA-Code | D;8;2;1;4;2;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der organische und der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert, in der die Absorption von IR-Strahlung durch das Kohlendioxid gemessen wird.

Die Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert, der anorganisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid umgesetzt:



Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund wird Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden anschließend im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Das Trägergas Sauerstoff absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Sauerstoff befindet. In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

Gemessen wird die Peakfläche, da unterschiedliche organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben, und dadurch zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks gleich ist.

| | |
|---|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC3.1 Kurzanleitung TOC-DV1.2 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.1 | 2 |

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

C

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100, Fa.Dimatec

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), von Fa.Dimatec

Probengefäße 20 ml aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelskatalysator, G3250, Dimatec)

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa.Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

Keine

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen => 1 g/l C

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.1 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

| <u>1. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 100 |
| 2,0 mg/l C | 100 |
| 3,0 mg/l C | 100 |
| 4,0 mg/l C | 100 |
| 5,0 mg/l C | 100 |
| 6,0 mg/l C | 100 |
| 7,0 mg/l C | 100 |
| 8,0 mg/l C | 100 |
| 9,0 mg/l C | 100 |
| 10,0 mg/l C | 100 |

| <u>2. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 10,0 mg/l C | 100 |
| 20,0 mg/l C | 100 |
| 30,0 mg/l C | 100 |
| 40,0 mg/l C | 100 |
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 60,0 mg/l C | 100 |
| 70,0 mg/l C | 100 |
| 80,0 mg/l C | 100 |
| 90,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |

| <u>3. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |
| 150,0 mg/l C | 100 |
| 200,0 mg/l C | 100 |
| 250,0 mg/l C | 100 |
| 300,0 mg/l C | 100 |
| 350,0 mg/l C | 100 |
| 400,0 mg/l C | 100 |
| 450,0 mg/l C | 100 |
| 500,0 mg/l C | 100 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.1 | 4 |

| Kontrollstandards | |
|-------------------|------------|
| TC5 | 5,0 mg/l |
| TC10 | 10,0 mg/l |
| TC20 | 20,0 mg/l |
| TC30 | 30,0 mg/l |
| TC50 | 50,0 mg/l |
| TC80 | 80,0 mg/l |
| TC100 | 100,0 mg/l |
| TC150 | 150,0 mg/l |

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 1, ≤ 1 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreisser gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreisser gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreisser wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤ 3 % sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Anleitung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung: 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|--------------|---------------------|--------------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.1 | 5 |

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TOC-Editor bearbeitet (s. Kurzanleitung TOC-DV1.2).

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|--------------|---------------------|--------------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.1 | 6 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.11.1999

K O H L E N S T O F F g e s a m t

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|-----------------------------|------|------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1 | 0,29 | 0,96 | 500 |

geeignet für:

| | |
|---------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

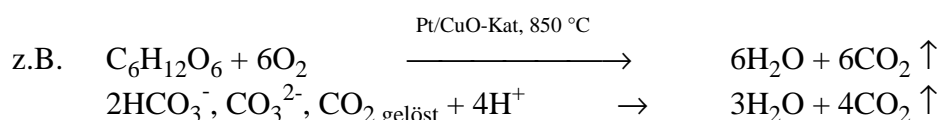
| | |
|----------|----------------|
| Norm | --- |
| HFA | D31.1.4.1 |
| HFA-Code | D;8;2;1;4;7;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der organische und der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert, in der die Absorption von IR-Strahlung durch das Kohlendioxid gemessen wird.

Die Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial und Kupfer-II-oxid auf Bimsstein als Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert, der anorganisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid umgesetzt:



Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund wird Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden anschließend im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Das Trägergas Sauerstoff absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Sauerstoff befindet.

In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

| | |
|---|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC3.2 Kurzanleitung TOC-DV1.2 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.2 | 2 |

Gemessen wird die Peakfläche, da unterschiedliche organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und dadurch zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks gleich ist.

C

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100, Fa.Dimatec

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), von Fa.Dimatec

Probengefäße 20 ml aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelmkatalysator, G3250, Dimatec)

CuO auf Bimssteinträgermaterial (TNb-Katalysatorzusatz G3199, Dimatec)

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Dimatec)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

Keine

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen. \Rightarrow 1 g/l C

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.2 | 3 |

Einzelbestimmung: Mehrelementbestimmung:

| <u>1. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 100 |
| 2,0 mg/l C | 100 |
| 3,0 mg/l C | 100 |
| 4,0 mg/l C | 100 |
| 5,0 mg/l C | 100 |
| 6,0 mg/l C | 100 |
| 7,0 mg/l C | 100 |
| 8,0 mg/l C | 100 |
| 9,0 mg/l C | 100 |
| 10,0 mg/l C | 100 |

| <u>2. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 10,0 mg/l C | 100 |
| 20,0 mg/l C | 100 |
| 30,0 mg/l C | 100 |
| 40,0 mg/l C | 100 |
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 60,0 mg/l C | 100 |
| 70,0 mg/l C | 100 |
| 80,0 mg/l C | 100 |
| 90,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |

| <u>3. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |
| 150,0 mg/l C | 100 |
| 200,0 mg/l C | 100 |
| 250,0 mg/l C | 100 |
| 300,0 mg/l C | 100 |
| 350,0 mg/l C | 100 |
| 400,0 mg/l C | 100 |
| 450,0 mg/l C | 100 |
| 500,0 mg/l C | 100 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.2 | 4 |

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|------------|
| TC5 | 5,0 mg/l |
| TC10 | 10,0 mg/l |
| TC20 | 20,0 mg/l |
| TC30 | 30,0 mg/l |
| TC50 | 50,0 mg/l |
| TC80 | 80,0 mg/l |
| TC100 | 100,0 mg/l |
| TC150 | 150,0 mg/l |

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.2

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.2 | 5 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

C

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 1, ≤ 1 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1; Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen; es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreisser gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreisser gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreisser wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤ 3 % sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Anleitung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung: 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TOC-Editor bearbeitet (s. Kurzanleitung TOC-DV1.2).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|--------------|---------------------|--------------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.2 | 6 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.3 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

K O H L E N S T O F F g e s a m t

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|-----------------------------|------|------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1 | 0,13 | 0,45 | 500 |

geeignet für:

| | |
|---------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

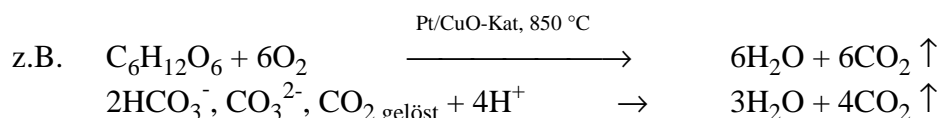
| | |
|----------|----------------|
| Norm | --- |
| HFA | D31.3.4.3 |
| HFA-Code | D;8;2;1;4;7;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der organische und der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert, in der die Absorption von IR-Strahlung durch das Kohlendioxid gemessen wird.

Die Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial und Kupfer-II-oxid auf Bimsstein als Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert, der anorganisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid umgesetzt:



Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund wird Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden anschließend im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Das Trägergas Sauerstoff absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Sauerstoff befindet.

In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

| | |
|----------------------|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC3.3 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.3 | 2 |

C

Gemessen wird die Peakfläche, da unterschiedliche organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und dadurch zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks gleich ist.

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100, Fa. Dimatec

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), von Fa. Dimatec

Probengefäße 20 ml aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelmkatalysator, G3250, Dimatec)

CuO auf Bimssteinträgermaterial (TNb-Katalysatorzusatz G3199, Dimatec)

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Dimatec)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

Keine

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen.

=> 1 g/l C

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.3 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

| <u>1. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 200 |
| 2,0 mg/l C | 200 |
| 3,0 mg/l C | 200 |
| 4,0 mg/l C | 200 |
| 5,0 mg/l C | 200 |
| 6,0 mg/l C | 200 |
| 7,0 mg/l C | 200 |
| 8,0 mg/l C | 200 |
| 9,0 mg/l C | 200 |
| 10,0 mg/l C | 200 |

| <u>2. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 20,0 mg/l C | 200 |
| 20,0 mg/l C | 200 |
| 30,0 mg/l C | 200 |
| 40,0 mg/l C | 200 |
| 50,0 mg/l C | 200 |
| 60,0 mg/l C | 200 |
| 70,0 mg/l C | 200 |
| 80,0 mg/l C | 200 |
| 90,0 mg/l C | 200 |
| 200,0 mg/l C | 200 |

| <u>3. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 50,0 mg/l C | 200 |
| 200,0 mg/l C | 200 |
| 250,0 mg/l C | 200 |
| 200,0 mg/l C | 200 |
| 250,0 mg/l C | 200 |
| 300,0 mg/l C | 200 |
| 350,0 mg/l C | 200 |
| 400,0 mg/l C | 200 |
| 450,0 mg/l C | 200 |
| 500,0 mg/l C | 200 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.3 | 4 |

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|------------|
| TC5 | 5,0 mg/l |
| TC20 | 20,0 mg/l |
| TC20 | 20,0 mg/l |
| TC30 | 30,0 mg/l |
| TC50 | 50,0 mg/l |
| TC80 | 80,0 mg/l |
| TC200 | 200,0 mg/l |
| TC250 | 250,0 mg/l |

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.2

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.3 | 5 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

C

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|---------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 1, ≤ 2 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 2. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | TC5, TC20, TC20, TC30, TC50, TC80, TC200; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 20 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 20 %, bei TC20-TC200 5 %. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreisser gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreisser gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreisser wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤ 3 % sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Anleitung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RelaqS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|--------------|---------------------|--------------|
| C | Cges | TOC3 | CCgesTOC3.3 | 6 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC4 | CCgesTOC4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 28.08.2008

K O H L E N S T O F F g e s a m t

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|------|-----|
| CNMIK1.1, CNMIKF1.1 | 0,467 | 1,46 | 500 |

geeignet für:

| | |
|---------|---------------------|
| Boden | CNMIK1.1, CNMIKF1.1 |
| Humus | CNMIK1.1, CNMIKF1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

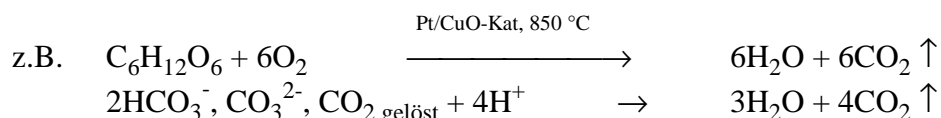
| | |
|----------|----------------|
| Norm | --- |
| HFA | D31.1.5.1 |
| HFA-Code | D;8;2;1;4;7;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der organische und der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert in der die Absorption von IR-Strahlung durch das Kohlendioxid gemessen wird.

Die Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial und Kupfer-II-oxid auf Bimsstein als Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert, der anorganisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid umgesetzt:



Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle die aus verschiedenen Atomen bestehen, einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund wird Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden anschließend im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Das Trägergas Sauerstoff absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer in der sich nur Sauerstoff befindet.

In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

| | |
|-----------------------|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC 4.1 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC4 | CCgesTOC4.1 | 2 |

Gemessen wird die Peakfläche, da unterschiedliche organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und dadurch zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks gleich ist.

C

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 2000, Fa. Dimatec

Probenehmer Dimatoc 2000 mit Dilutor, Fa. Dimatec

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), Fa. Dimatec

Probengefäße 20 ml aus Glas mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelmkatalysator, G3250, Fa. Dimatec)

CuO auf Bimssteinträgermaterial (TNb-Kombinationskatalysator G3198, Fa. Dimatec)

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa. Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec)

Quarzwolle (B4070)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

0,25M K₂SO₄-Lösung: 43,57 g K₂SO₄ in 800 ml H₂O demin. lösen und auf 1 l auffüllen.

Eichung/Standards:

Stammlösung:

TOC-Standardlösung 1 g/ C, (LAB2015, Fa. Dimatec)

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Eichung frisch angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Eichstandards:

Die Standards für die Eichung werden mit demin. Wasser angesetzt.

Kontrollstandards:

Die Kontrollstandards werden mit 0,25M K₂SO₄-Lösung angesetzt.

Die Kontrollstandards müssen täglich frisch angesetzt werden!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC4 | CCgesTOC4.1 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

| <u>1. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 200 |
| 2,0 mg/l C | 200 |
| 3,0 mg/l C | 200 |
| 4,0 mg/l C | 200 |
| 5,0 mg/l C | 200 |
| 6,0 mg/l C | 200 |
| 7,0 mg/l C | 200 |
| 8,0 mg/l C | 200 |
| 9,0 mg/l C | 200 |
| 10,0 mg/l C | 200 |

| <u>2. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 20,0 mg/l C | 200 |
| 20,0 mg/l C | 200 |
| 30,0 mg/l C | 200 |
| 40,0 mg/l C | 200 |
| 50,0 mg/l C | 200 |
| 60,0 mg/l C | 200 |
| 70,0 mg/l C | 200 |
| 80,0 mg/l C | 200 |
| 90,0 mg/l C | 200 |
| 100,0 mg/l C | 200 |

| <u>3. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 50,0 mg/l C | 200 |
| 100,0 mg/l C | 200 |
| 150,0 mg/l C | 200 |
| 200,0 mg/l C | 200 |
| 250,0 mg/l C | 200 |
| 300,0 mg/l C | 200 |
| 350,0 mg/l C | 200 |
| 400,0 mg/l C | 200 |
| 450,0 mg/l C | 200 |
| 500,0 mg/l C | 200 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC4 | CCgesTOC4.1 | 4 |

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|------------|
| TC5 | 5,0 mg/l |
| TC10 | 10,0 mg/l |
| TC20 | 20,0 mg/l |
| TC30 | 30,0 mg/l |
| TC50 | 50,0 mg/l |
| TC80 | 80,0 mg/l |
| TC100 | 100,0 mg/l |

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC4.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC4 | CCgesTOC4.1 | 5 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

C

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|---------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 2ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt; berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 2, ≤ 2 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 2; die Eichkurve sollte linear sein |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | TC5, TC20, TC20, TC30, TC50, TC80, TC200; Messung aller Standards nach der Eichung, alle 5 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen, es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 20 %, bei TC20-TC200 5 % |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch, wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet die maximal 3 % sein darf, wurde ein Ausreißer gefunden werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt, nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet der ≤ 3 % sein sollte |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|--------------|---------------------|--------------|
| C | Cges | TOC4 | CCgesTOC4.1 | 6 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| C | CO3 | CN | CCO3CNS1.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 20.08.2004

C A R B O N A T

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|----|--------------|-----------|
| ATNULL | | 0,25 mg abs. | 5 mg abs. |

geeignet für:

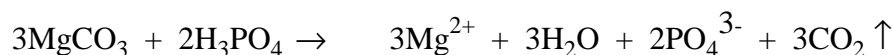
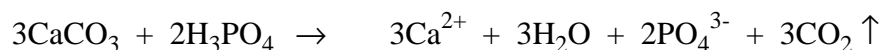
| | |
|---------|--------|
| Boden | ATNULL |
| Humus | ATNULL |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|-----------------|
| Norm | --- |
| HFA | --- |
| HFA-Code | D;8;1;1;2;-1;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Carbonatbestimmung werden die im Boden oder Humus vorkommenden Carbonate, die überwiegend als CaCO₃, aber auch als MgCO₃, CaMg(CO₃)₂ (Dolomit), FeCO₃, Na₂CO₃ vorkommen, mit Phosphorsäure (H₃PO₄) zerstört. Die Proben werden in Keramikschißchen bei 100°C mit der Säure versetzt:



Das aus den Carbonaten entstehende CO₂-Gas wird durch das Trägergas Helium zur Wärmeleitfähigkeitsmesszelle des Messgerätes transportiert. Als Trägergas wird Helium verwendet, da es keine Reaktionen eingeht. Vor dem Eintritt in die Messzelle wird das Gas durch eine Wasserfalle (Glasgefäß) und ein mit MgClO₄ gefülltes Glasrohr geleitet, um das Wasser aus dem Gasstrom zu entfernen, da H₂O wie Kohlendioxid in der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle (WLD) ein Signal erzeugen würde. Das aus Kohlendioxid und Helium bestehende Gasgemisch durchströmt dann die Messzelle, deren Spannung mit der der Referenzmesszelle, die nur von Helium durchströmt wird, verglichen wird. Die Höhe der Spannungsdifferenz ist ein Maß für die CO₂-Konzentration. Gemessen wird die Peakfläche.

Mit erfasst werden auch decarboxylierte aromatische Verbindungen, aus denen mit H₃PO₄ ebenfalls CO₂ freigesetzt wird, oder Sulfide, aus denen H₂S freigesetzt wird, oder Sulfite, aus denen SO₂ entsteht. Diese Verbindungen sind jedoch in den meisten Böden in vernachlässigbaren Konzentrationen vorhanden.

| | |
|--|--|
| <i>Anhang:</i> | <i>Lit.:</i> |
| Anhang1: Gasflussdiagramm Gerätekurzanleitung CN2.1 | Betriebsanleitung Elementaranalysator Euro EA Smith, Soil Analysis 1983 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| C | CO3 | CN | CCO3CNS1.1 | - | 2 |

Störungen:

keine

Analysengeräte und Zubehör:

CN-Analysator Euro EA von Fa. Hekatech
 IC-Kit 3100 M von Hekatech
 Dispensette

Analysenwaage
 Keramikschieffchen von Fa. Hekatech

Chemikalien:

Ortho-Phosphorsäure H_3PO_4 85 %ig
 Calciumcarbonat $CaCO_3$, Urtitersubstanz Merck-Nr. 1020410 oder
 Calciumcarbonat-Prezipitat $CaCO_3$ p.a., Merck-Nr. 102060
 Magnesiumperchlorat $MgClO_4$ M.223.21, Hekatech-Nr.: 33821900
 Quarzwolle

Lösungen:

H_3PO_4 Phosphorsäure 50 %ig: 85 %ige H_3PO_4 mit demin. Wasser 1:1,5 verdünnen.

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

$CaCO_3$ C-Gehalt: 12 %

Eichung:

Vor Beginn der Messung wird eine Eichung durchgeführt.

Die Messung der Eichsubstanzen erfolgt unter dem Programmteil ANALYSIS wie in der Kurzanleitung CN2.1 beschrieben. Es wird zunächst erstens eine Blindprobe (Bypass = BYP) als sogen. Rohrputzer gemessen. Danach werden eine Zinnkartusche mit 10 mg $CaCO_3$ und eine Zinnkartusche mit 30 mg $CaCO_3$ für die Berechnung des Eichfaktors gemessen.

Anschließend werden zwei weitere $CaCO_3$ -Proben mit 10 bzw. 30 mg als special samples (SPC), sowie ein BCO_3 -Standard zur Kontrolle der Eichung gemessen.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung CN2.1 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| C | CO3 | CN | CCO3CNS1.1 | - | 3 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

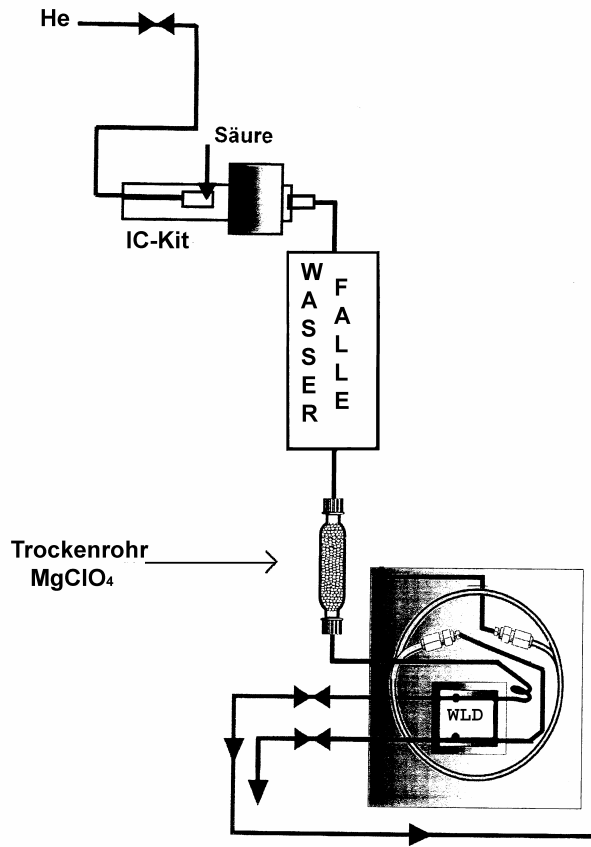
C

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|--|
| Standard-Material | QStM.1.2 | 9,5% C, erlaubte Abweichung 10% |
| Kohlenstoff-Bilanz Festproben | QCB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5% aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen C-Gehalte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Flussdiagramm IC-Kit Hekatech:



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-----------------|----------------|--------------|-------|
| C | CO ₃ | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

C A R B O N A T

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------|----|--------|-------|
| CO ₃ ges2.1 | | (0,02) | 100 % |

geeignet für:

| | |
|---------|------------------------|
| Boden | CO ₃ ges2.1 |
| Humus | CO ₃ ges2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

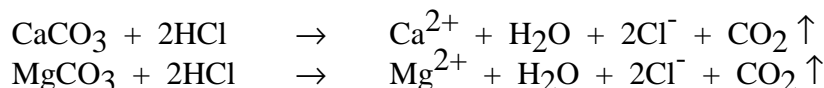
Methodenverweise:

| | |
|----------|---------------------|
| Norm | --- |
| HFA | D31.3.1.6/D31.3.2.5 |
| HFA-Code | D;14;1;1;2;1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Carbonate einer Boden- oder Humusprobe werden durch Zugabe von Salzsäure in einem druckdicht verschlossenen Gefäß zersetzt. Das entstehende Kohlendioxid führt zu einer Druckerhöhung in diesem Gefäß, die durch Druckaufnehmer gemessen werden kann. Sie ist proportional zum Carbonatgehalt der Probe.

Die Carbonate im Boden und Humus liegen überwiegend als CaCO₃, aber auch als MgCO₃, CaMg(CO₃)₂ (Dolomit), FeCO₃ und Na₂CO₃ vor. Sie werden durch Salzsäure zerstört, z.B.:



Mit erfasst werden auch decarboxylierte aromatische Verbindungen, aus denen mit HCl ebenfalls CO₂ freigesetzt wird, oder Sulfide aus denen H₂S freigesetzt wird, oder Sulfite, aus denen SO₂ entsteht. Diese Verbindungen sind jedoch in den meisten Böden und Humusaufgaben in vernachlässigbaren Konzentrationen vorhanden.

Das aus den Carbonaten entstehende CO₂-Gas führt bei konstantem Volumen, wie alle anderen Gase nach dem idealen Gasgesetz zu einer Druckerhöhung:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad R = 8,21 [\text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{K} \cdot \text{mol}] \quad \text{allgem. Gaskonstante}$$

Der Druck des entstehenden Gases ist bei konstantem Volumen also nur von der Temperatur T und der Molzahl n abhängig. Da Druck und Temperatur gemessen werden, lässt sich die Molzahl n berechnen. Über die Einwaage lässt sich dann der Carbonatgehalt des Bodens, bzw. Humus berechnen. Dieser wird häufig als % CaCO₃ angegeben, da das Carbonat in Böden überwiegend als CaCO₃ vorliegt. In gedüngten Böden kann, je nach Zusammensetzung des Düngemittels, zusätzlich z.B. MgCO₃ (s.o.) vorliegen, sodass eine Angabe in % C sinnvoller ist.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|----------------|--|
| | D. Klosa, Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes in Sedimenten und Böden, Z. angew. Geol., 40 (1994) H. Platen, Wirtz, A., Bestimmung der Atmungsaktivität von Böden und Feststoffen mit dem Messsystem OxiTop-Control, Applikationen zur Analytik Nr. 2 WTW (1999) B. Horvath, A simple method for measuring the carbonat content of soils |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-----------------|----------------|--------------|-------|
| C | CO ₃ | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 2 |

Störungen:

Sulfide, Sulfite, aromatische Verbindungen, sowie Eisen- und Natriumcarbonate werden mit erfasst.

Analysengeräte und Zubehör:

OxiTop-Control-Kopf mit Drucksensor ± 1 Pa, Fa. WTW

OxiTop-Controller OC110, Fa. WTW

Kommunikationssoftware Achat OC2.3, Fa. WTW

Schnittstellenkabel AK 540/B, Fa. WTW

Glasflaschen DURAN-Glas, Fa. Schott, 250 ml mit Kunststoffummantelung (Splitterschutz)

Magnetrührstäbchen o.ä., 50 mm lang

Magnetrührer ohne Heizung

Thermometer 0.1 °C

Barometer

Waage 0.01 g

Chemikalien:

Salzsäure: HCl (p.a.) 25 %ig

Calciumcarbonat: CaCO₃-Prezipitat Merck-Nr. 2066, bei 105 °C getrocknet, im Exsikkator über Silicagel aufbewahrt.

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Calciumcarbonat CaCO₃

Durchführung:

1. Vortest zur Abschätzung des Carbonatgehalts:

Eine geringe Menge der gemahlene Probe wird in ein Becherglas oder auf ein Uhrglas gegeben und mit einigen Spritzern HCl (25% 1:2 v:v) versetzt. Über das Ausmaß der Gasentwicklung lässt sich der Carbonatgehalt und damit die Einwaage der Bodenprobe abschätzen, s. Tabelle:

| HCl-Wirkung | Bezeichnung | Carbonat gehalt in % | Einwaage in g |
|---|--------------------|-------------------------|------------------|
| kein Aufbrausen | carbonatfrei | 0 | 20 |
| sehr schwache Reaktion | sehr carbonatarm | < 0.3 | 20 |
| schwaches, nicht anhaltendes Aufbrausen | carbonatarm | 0.2-1.5 | 20 |
| deutliches, aber nicht anhaltendes Aufbrausen | carbonathaltig | 2-10 | 10 |
| starkes, langanhaltendes Aufbrausen | carbonatreich | 10-20 | 2 |
| sehr starkes und langanhaltendes Aufbrausen | sehr carbonatreich | > 20 | 1 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-----------------|----------------|--------------|-------|
| C | CO ₃ | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 3 |

C

2. Vorbereitung der Apparatur für die Messung:

a) Eichung der Apparatur

Für die Berechnung der Eichgeraden werden 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 und 700 mg CaCO₃-Prezipitat in die Glasflaschen eingewogen, und, wie unter „Messung“ beschrieben, analysiert. Die Enddrücke der CaCO₃-Analysen werden auf 1013 hPa und 21 °C (= 294,15 K) normiert:

$$\text{normierter Messwert [hPa]} = \frac{\text{Messwert [hPa]} \times 1013 \text{ hPa} \times 294,15 \text{ K}}{\text{Luftdruck [hPa]} \times \text{Temperatur [K]}}$$

Diese Messwerte werden gegen die Einwaage (mg CaCO₃) grafisch aufgetragen und die lineare Regression berechnet. Der Korrelationskoeffizient sollte $\geq 0,9995$ sein. Die Geradengleichung $y = ax + b$ wird zur Berechnung der Messwerte y verwendet. Für x werden die jeweiligen Messwerte (Enddrücke) in hPa eingegeben. Die Eichung muss bei einer Veränderung des Volumens (z.B. andere Gefäße) wiederholt werden. Sie sollte, auch wenn keine Veränderungen an der Apparatur vorgenommen wurden, im halbjährigen Abstand wiederholt werden. Die Faktoren a und b sind in der Excel-Datei „Auswerteformblatt-lims.xls“ hinterlegt und müssen hier geändert werden, wenn sie sich verändert haben.

b) Dichtigkeitsprüfung:

Mindestens einmal in der Woche sollte eine Dichtigkeitsprüfung, wie folgt, durchgeführt werden:

In alle Apparaturen 0,5 g CaCO₃ einwiegen, Magnetrührstäbchen in die Flasche geben, und mit demin. Wasser bis zum Eichstrich auffüllen. Den Köcher mit 10 ml 25 %iger HCl befüllen und unter den Messkopf schrauben. Messkopf fest (gasdicht) mit der Flasche verschrauben. Messkopf starten (s.u.), Flasche kippen, bis die Säure aus dem Köcher herausläuft. Circa die Hälfte der Säure zur Probe zudosieren, schwenken, Reaktion abwarten, restliche Säure zudosieren und die Reaktion ablaufen lassen. Kontrollieren, (s.u.) ob der Enddruck von ca. 202 hPa (bei 1013 hPa Luftdruck; 21 °C Umgebungstemperatur) über den gesamten Messzeitraum von 30 min gehalten wird. Der Druck darf dabei um nicht mehr als 3 hPa abfallen.

Sollte der Luftdruck, bzw. die Außentemperatur von 1013 hPa bzw. 21 °C abweichen, so muss der erreichte Enddruck folgendermaßen korrigiert werden: Messwert durch den während der Messung herrschenden Druck dividieren und mit 1013 multiplizieren. Ergebnis durch 273,15 + Umgebungstemperatur während der Messung dividieren und mit 294,15 K multiplizieren.

3. Messung:

- Die mit dem Vortest ermittelte Menge Probe (gemahlen in der Kugelmühle), CaCO₃-Prezipitat oder Standardsubstanz, in die Glasflasche einwiegen. Wurde kein Vortest durchgeführt oder ist dieser zweifelhaft, nur 1 g Probe einwiegen, da bei zu starkem, zu schnellem Druckanstieg der Messkopf beschädigt werden kann. Die Probe mit Wasser befeuchten (Wasserzugabe bis zum Eichstrich an der Glasflasche), um die Luft an den Partikeln zu verdrängen. Es soll eine rührfähige Suspension entstehen. Rührstäbchen hineingeben und den Köcher unter dem Messkopf mit ca. 10 ml 25%iger HCl befüllen. Messkopf mit der Glasflasche fest verschrauben. Darauf achten, dass die Dichtung richtig sitzt und sich keine Bodenteilchen zwischen Gummi und Glas befinden. Auf keinen Fall fetten! Umgebungstemperatur und Luftdruck notieren.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 4 |

C

- Messkopf starten:
 Controller einschalten (ON/OFF)
 Am Controller die Taste „*Kommunikation mit den Messköpfen*“ (oberste Taste links) drücken; es erscheint:
Aktion wählen
 - Probe starten (dieses sollte unterlegt sein)
 - Alle Daten abrufen
 RUN/ENTER drücken;
 es erscheint:
 Probe xxxxxx-xx
 Typ p0,5h
 Messber. Druck
 Enddatum aktuelles Datum
 -Identnummer 00
 -starten (dieses sollte unterlegt sein)
 RUN/ENTER drücken;
 es erscheint:
 Probe xxxxxx-xx
 Bitte Controller an den Messkopf (Symbol) halten!
 Der Controller muss dann in die Nähe (ca. 5 cm) des Messkopfes gehalten werden. Er piept, wenn der Messkopf gestartet wurde;
 im Display erscheint:
 Probe xxxxxx-xx
 „Messkopf n“
 ! gestartet !
 Alle vorbereiteten Messköpfe so der Reihe nach starten.
- Anschließend die Flaschen vorsichtig so weit kippen, dass die Hälfte der Säure aus dem Köcher in die Probensuspension fließt. Vorsichtig schwenken. Bei sehr heftiger Reaktion warten, bis diese abgeklungen ist. Nach und nach weitere Säure zudosieren. Die Reaktion sollte dabei nicht zu heftig sein. Ist alle Säure zur Probe zudosiert, die Glasflasche auf den Magnetrührer stellen. Diesen auf eine Geschwindigkeit einstellen, die eine gute Durchmischung von Probe und Lösung ermöglicht. Die Glasflasche möglichst nur an der Schraubkappe anfassen, um eine Erwärmung zu vermeiden. Zwischen Glasflasche und Magnetrührer eine Styroporplatte legen, um eine Erwärmung der Flasche zu vermeiden. Während der Messzeit die Glasflasche mehrmals vorsichtig schwenken.
- Die Druckentwicklung wird über einen Zeitraum von 30 min aufgezeichnet. Der Druckverlauf kann während der Messung verfolgt werden. Messdaten vom Controller abrufen:
 Controller einschalten (ON/OFF)
 Am Controller die Taste „*Kommunikation mit den Messköpfen*“ drücken, es erscheint:

Aktion wählen
 - Probe starten (dieses sollte unterlegt sein)
 -Alle Daten abrufen

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 5 |

Am Controller die Taste „Kommunikation mit den Messköpfen“ drücken;
es erscheint:

Aktion wählen

- Probe starten
- Alle Daten abrufen

Durch Drücken der „Pfeil-nach-unten-Taste“ den Balken auf „Alle Daten abrufen“ verschieben.

Den Controller an den ersten Messkopf halten (40 cm – 1 m), RUN/ENTER drücken. Die Daten werden jetzt vom Messkopf in den Controller übertragen. Sofort anschliessend alle weiteren Messköpfe abrufen. Durch Drücken der „Tabelle-Taste“ (oberste rechteckige Taste rechts) erscheint eine Liste der Proben im Display. Fertig analysierte Proben sind „abgehakt“ und der Statusbalken ist komplett ausgefüllt. In Arbeit befindliche Proben haben keinen Haken hinter der Probenidentifikationsnummer. Die Füllung des Statusbalkens zeigt den Fortschritt der Messung an. Mit den „Pfeil-nach-oben/unten-Tasten“ kann aus dieser Liste die anzuzeigende Probe ausgewählt (unterlegt) werden. Nach Drücken der „Diagrammtaste“ (2te Taste von oben links) wird die Druckverlaufskurve im Display des Controllers sichtbar. Ist der Druckanstieg nicht kontinuierlich, fällt der Druck nach anfänglichem Anstieg wieder ab, kann die Messung der Probe abgebrochen werden. Hierzu die Taste „GLP“ (unterste Taste links) drücken und mit den „Pfeil-nach-unten/oben-Tasten“ den Balken auf „Wartung“ legen; RUN/ENTER drücken; es erscheint:

- Fert. Prb. Löschen (hiermit können fertig gemessene Proben gelöscht werden)
- Reset/Freigabe (Messung abrechnen!)
- Daten auslesen

Den Balken auf „Reset/Freigabe“ legen und mit RUN/ENTER den entsprechenden Messkopf freigeben, d.h. die Messung abrechnen.

- Nach Beendigung der jeweiligen Messung kontrollieren, ob sich der Luftdruck geändert hat. Sollte sich dieser um mehr als 1 HPa, verglichen mit dem Druck zu Beginn der Messung, geändert haben, so muss die Messung der Probe wiederholt werden!
- Ist der Druckanstieg nicht abgeschlossen, so hat die Messzeit von 0,5 h (30 min) nicht ausgereicht (z.B. Dolomit). Die Probe muss dann mit einer Messzeit von 1 h wiederholt werden. Hierzu die Messzeit vor dem Starten der entsprechenden Proben auf 1 Stunde einstellen:

Die Taste „GLP“ (unterste Taste links) drücken.

Mit den „Pfeil-nach-oben/unten-Tasten“ den Balken auf

- „Einstellungen“ bewegen,

RUN/ENTER drücken, den Balken auf

- „Laufzeit“ bewegen,

RUN/ENTER drücken und die Messzeit mit der „Pfeil-nach-oben-Taste“ auf 1 h verlängern, RUN/ENTER zum Speichern drücken. Durch Drücken der Taste „Kommunikation mit den Messköpfen“ (oberste Taste links) in den Startmodus zurückschalten. Die mit 1h Messzeit zu messenden Proben können jetzt gestartet werden. Wurden alle Proben mit 1-stündiger Messzeit gemessen, die Messzeit wieder auf 0,5 h zurückstellen.

- Nach der Messung den Messkopf von der Flasche abschrauben. Den Säurekocher abschrauben. Alle Teile der Apparatur, die Kontakt mit Säure oder Probe hatten, spülen und trocknen.
- Alle 10 Proben eine Standardprobe (BCO3) mit analysieren.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 6 |

C

4. Auslesen der Messdaten

- Nachdem die Messungen durchgeführt wurden, werden die Messergebnisse vom Controller auf den PC in die Kommunikationssoftware „Achat OC“ übertragen. Hierzu den Controller mit dem PC über das Schnittstellenkabel verbinden. Sich als User: „labor“, Passwort: „BDF“ an einem Rechner einloggen, auf dem die Software „Achat OC“ installiert ist.
- Das Programm Achat OC starten und den Controller einschalten.
- Im erscheinenden Fenster *Datei* → *Probenliste* anklicken.
- Es erscheint: die Liste der im Controller gespeicherten Datensätze.
Die entsprechende Zeile mit der Proben-ID durch Anklicken markieren. Die Zeile ist dann blau unterlegt. Durch Doppelklick auf die Zeile werden die Daten der Probe vom Controller gelesen, dies dauert einige Zeit. Ein Balken rechts unten im Fenster zeigt den Fortschritt der Datenübernahme an, und verschwindet nach erfolgter Datenübernahme. Die Daten sind dann im Fenster zu sehen. *Datei* → *In Zwischenablage kopieren* anklicken.
- In Excel:
Die Datei „H:\Carbonatbestimmung\Auswerteformblatt-lims.xls“ öffnen. In die Tabelle „Rohwerte“ gehen, und in das erste freie Feld in der ersten Zeile der Tabelle klicken. Mit *Bearbeiten* → *Einfügen* die Daten aus der Zwischenablage in die Tabelle kopieren.
Sollen weitere Datensätze in die Tabelle kopiert werden, das Excelfenster durch Anklicken des „oben rechts“ verkleinern und die Daten der nächsten Probe, wie oben beschrieben, aus dem Achatfenster über die Zwischenablage in die Excel-Tabelle kopieren.
- Datenkontrolle:
Von jeder Probe gibt es 3 Spalten in der Tabelle „Rohwerte“. In der dritten Spalte kann der Verlauf des Druckanstiegs angeschaut werden. Es sollte ein kontinuierlicher Druckanstieg zu erkennen sein, wobei die letzten 20 Werte um nicht mehr als ± 3 HPa schwanken dürfen. Außerdem sollte der Druckanstieg mindestens 20 HPa betragen. Ist der Druckanstieg geringer, und wurde weniger als 20 g eingewogen, so muss die Probe mit einer Einwaage von 20 g wiederholt werden. Beträgt der Druckanstieg mehr als 400 Hpa, so muss die Messung der Probe mit 1 g Einwaage wiederholt werden. Fällt der Druck ab, oder sind negative Werte zu verzeichnen, so muss die Probe ebenfalls wiederholt werden. Kann keine Druckkonstanz innerhalb der letzten 20 Werte erzielt werden, d.h. steigt der Druck weiter an, so muss die Messzeit von 0,5 h auf 1 h erhöht werden, und die Messung der Probe mit dieser Messzeit wiederholt werden (s.o.).
- Datenauswertung:
In die Tabelle „Ergebnisse“ wechseln. Folgende Daten eingeben:
 1. Spalte: WTW-Nummer, z.B. 031218-08 (8. Messung vom 18.12.2003), aus der Tabelle „Rohwerte“
 2. Spalte: Seriennummer
 3. Spalte: Probennummer oder Standardbezeichnung
 4. Spalte: Temperatur in °C (Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Messung)
 5. Spalte: Luftdruck in HPa (zum Zeitpunkt der Messung)
 6. Spalte: Einwaage in g
 7. Spalte: Enddruck der Messung in HPa, aus der Tabelle „Rohwerte“, (Werte <20 HPa werden als 0 eingegeben).
 8. Spalte: mg CaCO₃ für die LIMS-Eingabe in der Station „Messung“, wird von Excel berechnet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-----------------|----------------|--------------|-------|
| C | CO ₃ | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 7 |

- Datei und Ausdruck:
Die Datei im Verzeichnis „H:\Carbonatbestimmung\Daten“ unter „Datum-der-ersten-Messung.xls“ (JahrMonatTag.xls) speichern (z.B. 20031224.xls, 1. Messung am 24.12.2003).
Den Inhalt der Tabelle „Ergebnisse“ markieren und unter *Datei* → *Drucken* → *Markierung* ausdrucken (Querformat).
Excel und Achat OC schließen.

C

Hinweise:

- Beim Hantieren mit HCl, insbesondere beim Einfüllen in den Säureköcher, Schutzbrille und Handschuhe tragen und unter dem laufenden Abzug arbeiten!
- Die Anlage während der Messung vor Temperaturschwankungen bewahren. Abzug während der Messung abstellen! (Zugluft, Heizung), da sich das entstehende Gas mit der Temperatur ausdehnt, und das Messergebnis sonst verfälscht wird. Die Bestimmung ist sehr temperaturabhängig.
- Carbonate nur in Proben, deren pH(H₂O) > 6.2 ist, bestimmen.
- Zum Vermischen der Probe mit der Säure zwischen den Magnetrührer und den Kolben eine Styroporplatte o.ä. legen, um eine Erwärmung und damit Ausdehnung des Gases zu vermeiden.
- Bei Proben, die Dolomit enthalten, kann die Gasentwicklung, d.h. der Druckanstieg nach 30 min. noch nicht abgeschlossen sein. Sie müssen mit 60 min Reaktionszeit wiederholt werden.
- Nach längerem Stillstand der Anlage, mindestens jedoch einmal wöchentlich, eine Dichtigkeitsprüfung mit CaCO₃ durchführen.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|---------------------------------|----------|--|
| Standardmaterial | QStM.1.2 | BCO ₃ : 9,5% C, erlaubte Abweichung 10% |
| Kohlenstoffbilanz Festproben | QCB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5% aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Dateneingabe ins LIMS:

- Einwaage (Ein), Luftdruck (ADruck) und Temperatur zum Zeitpunkt der Messung (ATemp) unter Untersuchungsmethode ins LIMS eingeben
- Messwerte mg CaCO₃ unter „Messung“ ins LIMS eingeben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|-----------------------|---------------------|--------------|
| C | CO3 | Druckaufnehmer | CCO3DRU1.1 | 8 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS1.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

K O H L E N S T O F F organisch

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|----|-------|-------------|
| ATNULL | | (2,0) | 190 mg abs. |

geeignet für:

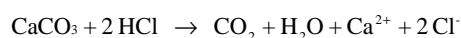
| | |
|---------|--------|
| Boden | ATNULL |
| Humus | ATNULL |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

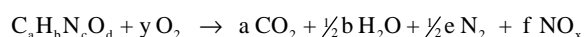
| | |
|----------|-----------------------|
| Norm | DIN ISO 10694 |
| HFA | D31.2.1.1 / D31.2.2.1 |
| HFA-Code | D;8;1;1;4;-1;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs wird die Probe in Edelstahlschiffchen eingewogen und der carbonatische Kohlenstoffanteil durch Zugabe von Salzsäure zerstört:



Der verbleibende organische Kohlenstoffanteil wird durch Verbrennung der so vorbehandelten Probe im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von 950 °C aufgeschlossen. Während der Verbrennung wird mittels einer keramischen Lanze Sauerstoff auf die Probe geblasen, wodurch eine vollständige Oxidation der C- und N-Verbindungen gewährleistet ist. Bei der Oxidation der C- und N-haltigen Verbindungen entstehen folgende Stoffe:



Da organische Substanz neben C, H, O und N auch S sowie Halogene enthält, entstehen neben den oben aufgeführten Verbindungen, flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Hinter dem Verbrennungsrohr befinden sich mit MgClO_4 gefüllte Glasrohre, die das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Als Trägergas wird Helium verwendet, da es keine Reaktionen eingeht. Das aus Kohlendioxid, Stickstoff, Stickoxiden, Halogenen, Schwefeldioxid und Helium bestehende Gasgemisch wird in einem Glaszylinder (Gasballastvolumen) gesammelt und durchströmt nach Druckausgleich eine nichtdispersive, für Kohlendioxid spezifische Infrarotmesszelle. Kohlendioxid absorbiert als aus verschiedenen Atomen zusammengesetztes Molekül Infrarotlicht spezifisch. Aus diesem Grund werden die sich im Gasstrom befindenden anderen Gase nicht mitgemessen.

| | |
|--|---|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Anhang 1: Gasflussdiagramm Gerätekurzanleitung CNS3.2 | Betriebsanleitung CN-2000 Leco Smith, Soil Analysis 1983 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS1.1 | 2 |

Störungen:

Analysengeräte und Zubehör:

CN-2000 Elementaranalysator, Fa. Leco
 Analysenwaage Sartorius M5P oder Sartorius Typ 1712, mit RS232
 Edelstahlschiffchen, Fa. Leco
 ca. 15 mm lange, 8 mm breite Quarzschiffchen (Sonderanfertigung), für kleine Einwaagen
 Sandbad

Chemikalien:

Antimon-Metall (Sb), Leco-Nr. 769-608
 Cu-Stäbchen, Lüdi AG, Nr. 99.0603.10 oder Fa. Leco
 Ethylendinitrilotetraessigsäure EDTA Titriplex II (p.a.) Merck Nr. 1.08417, oder Leco Nr. 502-092
 Glaswolle
 Kaliumjodid KJ (Merck Nr.105043, Leco Nr. 769-610)
 Magnesiumperchlorat (Anhydron), granuliert (p.a.), Leco Nr. 501-171 oder Merck Nr. 5874
 NaOH (20-30 mesh), granuliert, auf Silikatträger, Leco Nr. 502-174 (Lecosorb)
 Quarzwolle
 Salzsäure: HCl 10%

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

EDTA (Ethylendinitrilotetraessigsäure), C-Gehalt: 41,1 %

1. Grundeichung:

Nach Veränderungen am Gerät (z.B. anderes Gasballastvolumen, andere Messzelle), längerem Stillstand des Gerätes, bei der Erstinbetriebnahme des Gerätes, sowie bei einer Veränderung der Form der Eichkurve, die sich darin äussert, dass nach Drift- oder/und Blankkorrektur Abweichungen vom Sollwert bei der Messung von EDTA (oder anderen Eichsubstanzen) in verschiedenen Konzentrationsbereichen auftreten, muss eine Grundeichung durchgeführt werden.

Die Messung der Eichsubstanzen erfolgt unter dem Programmteil ANALYZE des Hauptmenüs. Es werden 30-40 EDTA-Proben mit Einwaagen zwischen 5 und 400 mg gemessen (aufsteigende oder absteigende Einwaagen).

Die ersten 5-6 Proben sollten Einlaufproben (EDTA) mittlerer Einwaage sein, die bei der Eichung nicht berücksichtigt werden.

Die Auswertung erfolgt über eine Regressionsanalyse. Die Eichkurve wird durch eine quadratische Gleichung beschrieben. Die Qualität der Eichung wird durch den Fit-Wert angegeben. Er sollte mindestens $< 5 \cdot 10^{-4}$ ($r^2: 0.9995$) betragen.

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS1.1 | 3 |

2. Durchführung der Driftkorrektur:

Die Driftkorrektur bewirkt eine Parallelverschiebung der Eichkurve und kann nur dann angewandt werden, wenn sich lediglich die Lage, nicht jedoch die Form der Eichkurve verändert hat.

Vor der Messung (täglich) werden 3-5 Proben EDTA unterschiedlicher Einwaage (zwischen 10 und 200 mg Einwaage) gemessen. Treten prozentual gleichgroße Minder- oder Mehrbefunde auf, muss eine Driftkorrektur durchgeführt werden. Hierzu wird aus dem Hauptmenü der Punkt CALIBRATE, Unterpunkt DRIFT CORRECTION, Unterpunkt CARBON, gewählt. Es erscheint eine Liste der Messungen von Standards. Aus dieser Liste werden mit INCLUDE RESULTS 3-5 der zuletzt durchgeführten Messungen des gleichen Standards (EDTA) ausgewählt und mit PROCESS RESULTS verrechnet. Anschließend sollten nochmals mehrere Standards unterschiedlicher Einwaage gemessen werden, deren Messwerte nicht mehr als 3% vom Sollwert abweichen sollten.

Durchführung:

- In die Edelstahlschiffchen wird maximal 1 g der gemahlten Bodenprobe eingewogen.
- Die Probe wird unter dem Abzug! tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt. Dabei darauf achten, dass die Probe vollständig benetzt wird. Durch die Kohlendioxidentwicklung bei der Zersetzung der Carbonate schäumt die Probe, je nachdem wie carbonathaltig die Probe ist, mehr oder wenig stark auf. Entsprechend vorsichtig sollte die HCl-Zugabe erfolgen. Ist die Probe "übergeschäumt" muss sie nochmal eingewogen werden. Es muss solange HCl zugegeben werden, wie die Probe noch aufschäumt. Ist keine Gasentwicklung nach HCl-Zugabe mehr zu beobachten, so sind alle Carbonate zersetzt worden.
- Die Schiffchen werden dann auf dem 60-70 °C heißen Sandbad unter dem Abzug bis zur Trocknung eingedampft. Dies dauert mehrere Stunden. Danach kann die Probe gemessen werden.
- Vor der Messung das zweite Anhydronrohr hinter dem Ofen (rechtes Rohr) durch ein Halogenabsorberrohr ersetzen. Hierzu ein leeres Anhydronrohr wie folgt befüllen: 13 mm Glaswolle, 20 mm Antimon-Metall (Sb), 13 mm Glaswolle, 64 mm Kaliumjodid (KJ), 13 mm Glaswolle, 20 mm Antimon-Metall, 13 mm Glaswolle. Nach Einsetzen des Rohres einen Dichtigkeitstest, wie in der Gerätekurzanleitung CNS3.2 beschrieben, durchführen. Bei zunehmender Belegung mit Halogenen verfärbt sich das Kaliumjodid im Rohr. Ist dieses vollkommen orange gefärbt, so muss die Füllung des Rohres erneuert werden. Dies kann schon nach wenigen Proben (<50) der Fall sein.
- Dann wird die Probe mit der Methode CN2 am Leco2000 gemessen. Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung CNS3.2 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS1.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

C

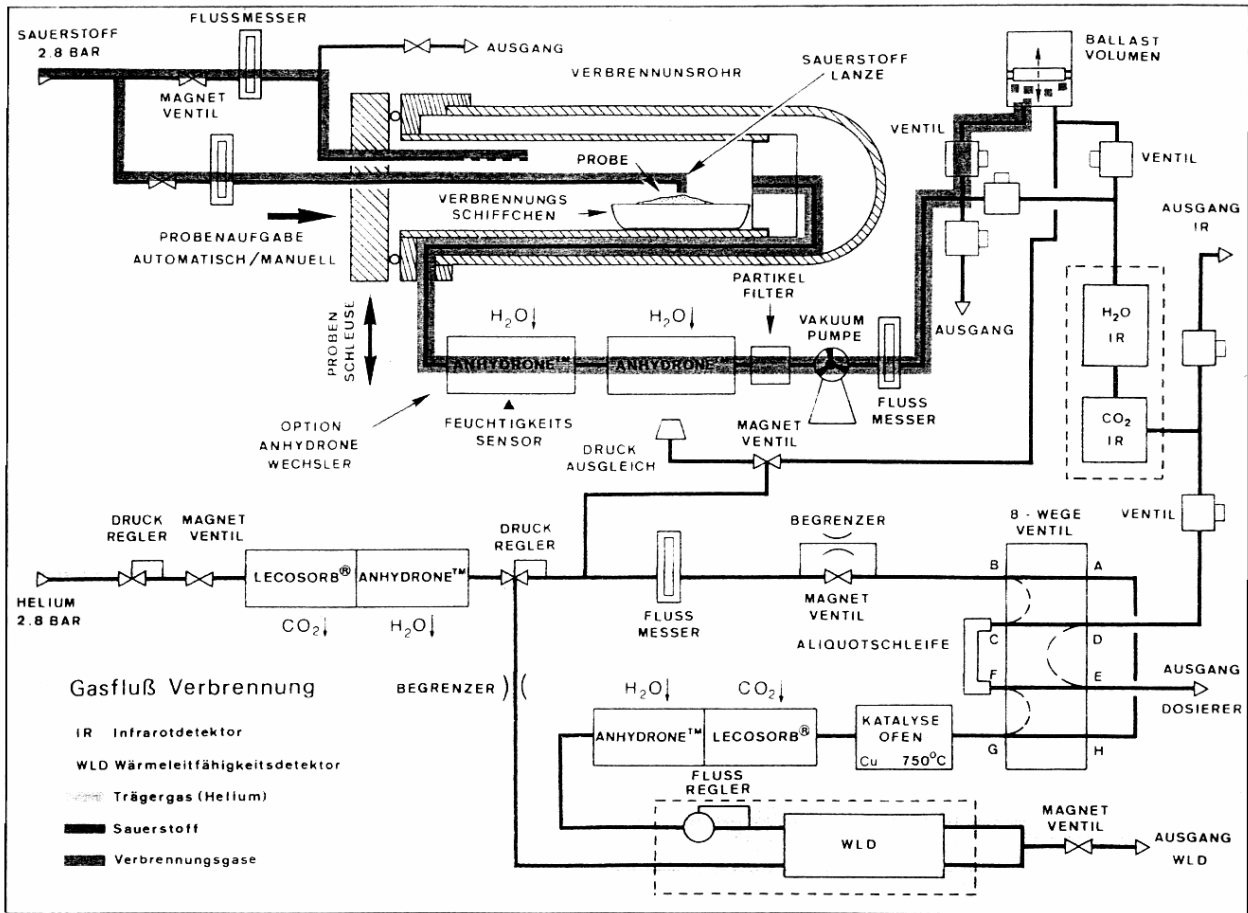
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.1 | Es können drei Arten der Eichkurvenanpassung gewählt werden: Linear, quadratisch oder kubisch; Es wird ein FIT-Wert ausgegeben. Es sollte die Anpassung mit dem kleinsten FIT-Wert gewählt werden. Bei C sollte dies bei quadratischer Auswertung der Fall sein; der FIT-Wert muss $<5 * 10^{-4}$ sein. |
| Standardmaterial | QStM.1.1 | Solling 30-50 (Boden) 0,82 % C, erlaubte Abweichung 5 % Bodenstandard 1 (Boden) 1,02 % C, erlaubte Abweichung 5 % Bodenstandard 4 (Boden) 3,79 % C, erlaubte Abweichung 5 %; Messung eines Standards alle 10 Proben, je nach Probenart im Wechsel. |
| Kohlenstoff-Bilanz Festproben | QCB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen C-Gehalte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq3 bearbeitet und ins LIMS übertragen.

Flußdiagramm CN 2000 Leco:

C



Anhang Nr.

| |
|---|
| 1 |
|---|

 für

| | | | |
|---|------|----|-------------|
| C | Cges | CN | CCorgCNS1.1 |
|---|------|----|-------------|

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS2.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 20.08.2004

K O H L E N S T O F F organisch

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|----|---------------|-----------|
| ATNULL (Humus) | | 0,002 mg abs. | 2 mg abs. |
| ATNULL (Boden) | | 0,002 mg abs. | 6 mg abs. |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | ATNULL |
| Humus | ATNULL |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

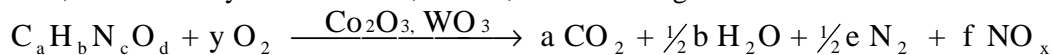
| | |
|----------|---------------------|
| Norm | |
| HFA | D31.2.1.1/D31.2.2.1 |
| HFA-Code | D;8;1;2;5;-2;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

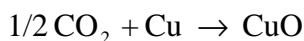
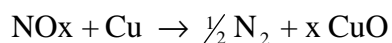
Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs wird die Probe in Silberkapseln eingewogen und der carbonatische Kohlenstoffanteil durch Zugabe von Salzsäure bei ca. 70 °C zerstört:



Anschließend wird die Probe (Boden-, oder Humusmaterial) im Sauerstoff/Heliumstrom bei einer Temperatur von 1000 °C verbrannt. Bei der Verbrennung im Oxidationsrohr, das Kobalt- und Wolframoxid, die als Katalysatoren dienen, enthält, entstehen folgende Stoffe:



Da organische Substanz neben C, H, O und N auch S, sowie Halogene enthält, entstehen neben den oben aufgeführten Verbindungen flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Diese müssen vor dem Eintritt des Messgases in die Wärmeleitfähigkeitsmesszelle (WLD) aus dem Gasstrom entfernt werden, da sie sonst miterfasst würden. Sie werden an Silberionen, mit denen das als Katalysator dienende Kobaltoxid beschichtet ist, gebunden. Hinter dem Verbrennungsrohr befindet sich das mit Kupfer gefüllte Reduktionsrohr, in dem die Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden, und überschüssiger Sauerstoff aus dem Gasstrom entfernt wird:



Das aus CO₂, N₂, H₂O und Helium bestehende Gasgemisch wird anschließend durch ein mit MgClO₄ gefülltes Glasrohr geleitet um das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Helium wird als Trägergas verwendet, da es keine Reaktionen eingeht. Anschließend werden Kohlendioxid und Stickstoff gaschromatographisch getrennt. Zunächst durchströmt das aus Stickstoff und Helium, dann das aus Sauerstoff und Helium bestehende Gasgemisch die Messzelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Die Spannung der Messzelle wird mit der Spannung der Referenzmesszelle, die nur von Helium durchströmt wird, verglichen.

| | |
|---|---|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Anhang 1: Gasflussdiagramm Gerätekurzanleitung CN1.1 | Bedienungsanl. Elementaranalysator Euro EA Smith, Soil Analysis 1983 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS2.1 | 2 |

Störungen: ---

Analysengeräte und Zubehör:

CN- Elementaranalysator Euro EA, mit automatischem Probengeber, Fa. Hekatech
Mikrowaage von Sartorius ME5 0,001 mg
Silberkapseln, 5 x 9 mm
Teflonplatte mit Aussparungen, in Größe der Kapseln
Verschlusswerkzeug für die Kapseln, Fa. Hekatech
Mikrotiterplatten
Pinzette, gerade und gebogen
Mikrospatel
Ionisationsgebläse, Sartorius YIB01-0DR
Ascheeinsatz 17 mm, aus Keramik, Fa Hekatech
Reduktionsrohr ,Quarzrohr mit Verjüngung auf 6 mm, Außendurchmesser 18 mm, Länge 450 mm
Trockenschrank

Chemikalien:

Ethylendinitrilotetraessigsäure EDTA Titriplex II (p.a.) Merck Nr. 1.08417
Magnesiumperchlorat, granuliert (p.a.), Merck Nr. 5874
Quarzwolle
Quarzsplitter
CHN-Oxidationsreaktor, für Aschefänger, fertig befüllt mit (von unten): Quarzwolle, 10 g Co₂O₃,
Quarzwolle 1,2 g WO₃ auf 12 g Al₂O₃, Quarzwolle, Nr. HE46830510, Fa. Hekatech

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

EDTA (Ethylendinitrilotetraessigsäure) C-Gehalt: 41,1 %

Eichung:

Vor Beginn der Messung werden Proben und Blindwerte zur Überprüfung der Eichung gemessen:

5. Eine Probe als sogen. Rohrputzer oder Einlaufprobe zur Konditionierung des Gerätes (Byp = Bypass)
6. Eine leere Zinnkartusche zur Überprüfung der Sauberkeit des Probengeberbereichs (Smp = Sample)
7. Zwei EDTA-Standards (ca. 1 mg und 3 mg) als (Smp = Sample)
8. Eine oder mehrere Kontrollproben, angepasst an die zu messenden Proben (z.B. Spruce Needles bei Humus- und Pflanzenproben, Boden1 bei Boden).

Die Messwerte der EDTA- und Kontrollstandards sollten nicht mehr als 1 % vom Sollwert abweichen. Die Fläche der Blindwertpeaks sollte < 12000 Flächeneinheiten sein.

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS2.1 | 3 |

C

Liegen die gemessenen Werte außerhalb der erlaubten Bereiche, so werden zunächst verschiedene Prüfungen am Gerät durchgeführt (s. Gerätekurzanleitung CN1.1). Führen diese nicht zu Messwerten von Standards und Blanks innerhalb der erlaubten Bereiche, so muss neu geeicht werden. Eine neue Eichung sollte außerdem nach dem Austausch des Oxidations- und/oder Reduktionreaktors erfolgen:

2 Konditionierungsproben (Zinnkartuschen mit Probe gefüllte), Byp = Bypass

1 leere Zinnkartusche, Byp = Bypass

1 leere Zinnkartusche, Blk = Blank

2 EDTA (ca. 1 und 3 mg), Std = Standard

2 EDTA (ca. 1 und 3 mg), Spc = Special

1-2 Kontrollstandards, Smp = Sample

Aus dem Blank und zwei EDTA-Standards wird die Eichung berechnet, die für die nachfolgenden Messungen verwendet werden kann.

Durchführung:

- In die Silberkapseln wird maximal 7 mg der gemahlene Bodenprobe eingewogen.
- Die Probe wird unter dem Abzug! tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt. Dabei darauf achten, dass die Probe vollständig benetzt wird. Durch die Kohlendioxidentwicklung bei der Zersetzung der Carbonate schäumt die Probe, je nachdem wie carbonathaltig die Probe ist, mehr oder wenig stark auf. Entsprechend vorsichtig sollte die HCl-Zugabe erfolgen. Ist die Probe "übergeschäumt" muss sie noch mal eingewogen werden. Es muss solange HCl zugegeben werden, bis die Probe nicht mehr aufschäumt. Ist keine Gasentwicklung nach HCl-Zugabe mehr zu beobachten, so sind alle Carbonate zersetzt worden.
- Die Silberkapseln werden dann im Trockenschrank unter dem Abzug bei 60-70 °C bis zur Trocknung eingedampft. Danach wird die Silberkapsel geschlossen und die Probe gemessen.
- Die Durchführung der Messung erfolgt, wie in der Gerätekurzanleitung CNS3.2 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | CN | CCorgCNS2.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

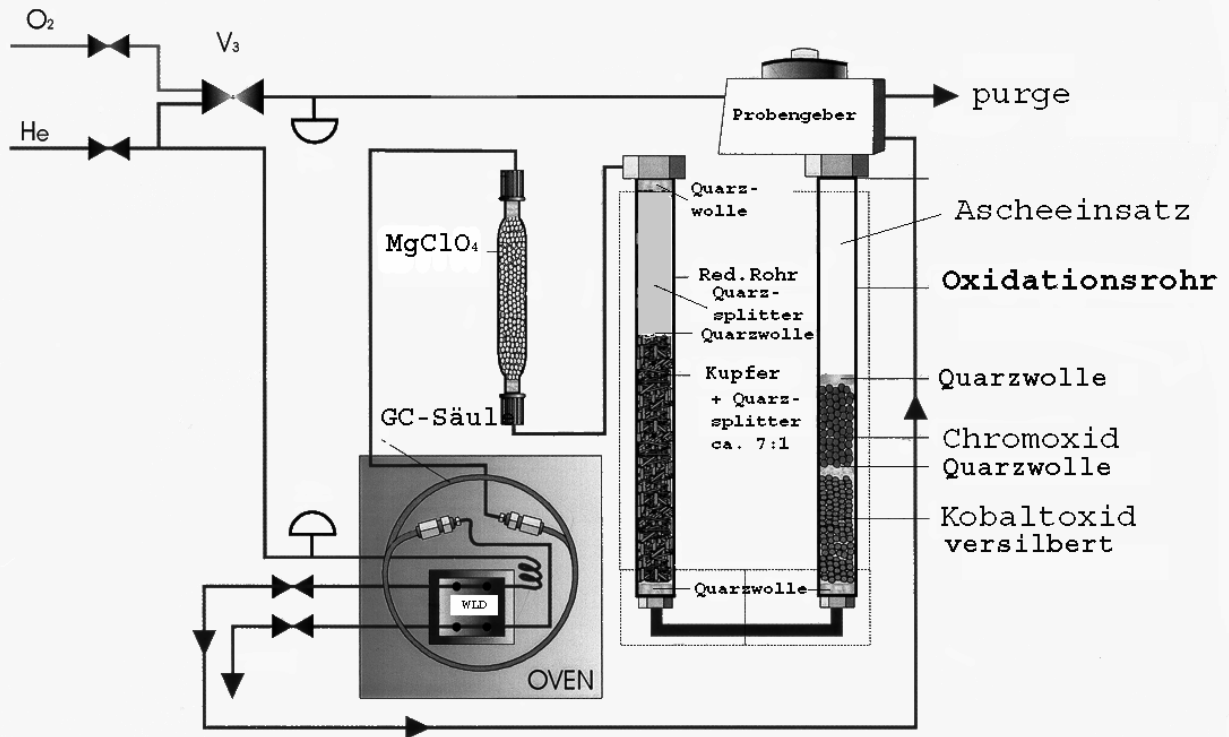
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

C

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.1 | EDTA 41,10 % C, erlaubte Abweichung 3 % Boden1 (Boden) 3,5 % C, erlaubte Abweichung 5 % |
| Standard-Material | QStM.1.2 | NFVH (Humus) 43,48 % C, erlaubte Abweichung 5 % BZE-HUM (Humus) 47,951 % C, erlaubte Abweichung 8 % Boden4 (Boden) 2,42 % C, erlaubte Abweichung 5 % BZE-THUE (Boden) 0,797 % C, erlaubte Abweichung 5 % BioSoil (Boden) 1,3 %, erlaubte Abweichung 10 % Messung eines Standards alle 10 Proben, je nach Probenart, im Wechsel |
| Kohlenstoff-Bilanz Festproben | QCB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Flussdiagramm Euro EA, Hekatech:

C



Anhang Nr.

1

für

C

Corg

CN

CCorgCNS2.1

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.1999

K O H L E N S T O F F organisch

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------------|----|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | | (1,0) | 500 |

geeignet für:

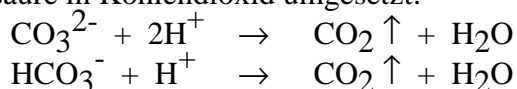
| | |
|---------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|-----------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN 1484 |
| HFA | D31.2.2.1/D31.2.4.1 |
| HFA-Code | D;8;2;1;4;2;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

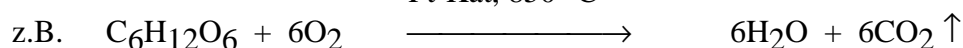
Der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch Ansäuern der Probe mit 10 %iger Salzsäure in Kohlendioxid umgesetzt:



Anschließend wird Trägergas (Sauerstoff) in die Probe eingeblasen, um das Kohlendioxid auszutreiben. Der verbleibende organische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Die angesäuerte, von Kohlendioxid befreite Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert:

Pt-Kat, 850 °C



Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert.

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Da Wasser IR-Licht absorbiert, wird es vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas, das nur noch aus Trägergas (Sauerstoff) und Kohlendioxid besteht, die Messzelle. Das Trägergas absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch Kohlendioxid kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Trägergas befindet. In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

Gemessen wird die Peakfläche, da organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks, gleich ist.

| | |
|---|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC3.1 Kurzanleitung TOC-DV1.2 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.1 | 2 |

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

C

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100 , Fa.Dimatec

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), Fa. Dimatec

Probengefäße 20 ml, aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr , Kugelkatalysator G3250, Fa.Dimatec

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa.Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Quarzwolle B4070, Fa. Dimatec

Platinwolle R1735, Fa. Dimatec

Salzsäure 25 % (p.a.)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

10 %ige Salzsäure (HCl): Zu 15 ml H_2O demin. werden 10 ml 25% ige HCl gegeben.

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC/OC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen => 1 g/l C

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.1 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

| <u>1. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 100 |
| 2,0 mg/l C | 100 |
| 3,0 mg/l C | 100 |
| 4,0 mg/l C | 100 |
| 5,0 mg/l C | 100 |
| 6,0 mg/l C | 100 |
| 7,0 mg/l C | 100 |
| 8,0 mg/l C | 100 |
| 9,0 mg/l C | 100 |
| 10,0 mg/l C | 100 |

| <u>2. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 10,0 mg/l C | 100 |
| 20,0 mg/l C | 100 |
| 30,0 mg/l C | 100 |
| 40,0 mg/l C | 100 |
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 60,0 mg/l C | 100 |
| 70,0 mg/l C | 100 |
| 80,0 mg/l C | 100 |
| 90,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |

| <u>3. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |
| 150,0 mg/l C | 100 |
| 200,0 mg/l C | 100 |
| 250,0 mg/l C | 100 |
| 300,0 mg/l C | 100 |
| 350,0 mg/l C | 100 |
| 400,0 mg/l C | 100 |
| 450,0 mg/l C | 100 |
| 500,0 mg/l C | 100 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.1 | 4 |

| Kontrollstandards | |
|-------------------|------------|
| OC5 | 5,0 mg/l |
| OC10 | 10,0 mg/l |
| OC20 | 20,0 mg/l |
| OC30 | 30,0 mg/l |
| OC50 | 50,0 mg/l |
| OC80 | 80,0 mg/l |
| OC100 | 100,0 mg/l |
| OC150 | 150,0 mg/l |

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: $\leq 3\%$ bei Standardreihe 1, $\leq 1\%$ bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung: Das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 3\%$ sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Anleitung |
| Ionenbilanz / Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | Siehe Anleitung |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.1 | 5 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TOC-Editor bearbeitet (s. Kurzanleitung TOC-DV1.2).

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|--------------|---------------------|--------------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.1 | 6 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

K O H L E N S T O F F organisch

C

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------------|----|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | | (1,0) | 500 |

geeignet für:

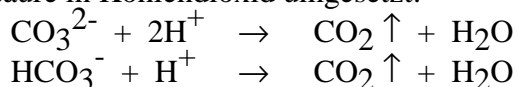
| | |
|---------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|-----------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN 1484 |
| HFA | D31.2.4.1 |
| HFA-Code | D;8;2;1;4;2;-1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

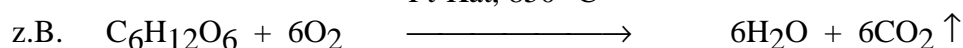
Der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch Ansäuern der Probe mit 10 %iger Salzsäure in Kohlendioxid umgesetzt:



Anschließend wird Trägergas (Sauerstoff) in die Probe eingeblasen, um das Kohlendioxid auszutreiben. Der verbleibende organische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Die angesäuerte, von Kohlendioxid befreite Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert:

Pt-Kat, 850 °C



Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert.

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Da Wasser IR-Licht absorbiert, wird es vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas, das nur noch aus Trägergas (Sauerstoff) und Kohlendioxid besteht, die Messzelle. Das Trägergas absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch Kohlendioxid kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Trägergas befindet. In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

Gemessen wird die Peakfläche, da organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks gleich ist.

| | |
|----------------------|--|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Kurzanleitung TOC3.1 | Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 2007 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.2 | 2 |

C

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100 ,Fa. Dimatec

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), Fa. Dimatec

Probengefäße 20 ml, aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr, Kugelkatalysator G3250, Fa. Dimatec

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa. Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Quarzwolle B4070, Fa. Dimatec

Platinwolle R1735, Fa. Dimatec

Salzsäure 25 %, (p.a.)

Sauerstoff, 4.5

Lösungen:

10 %ige Salzsäure (HCl): Zu 15 ml H_2O demin. werden 10 ml 25% ige HCl gegeben.

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC/OC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen. $\Rightarrow 1 \text{ g/l C}$

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.2 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

| <u>1. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1,0 mg/l C | 100 |
| 2,0 mg/l C | 100 |
| 3,0 mg/l C | 100 |
| 4,0 mg/l C | 100 |
| 5,0 mg/l C | 100 |
| 6,0 mg/l C | 100 |
| 7,0 mg/l C | 100 |
| 8,0 mg/l C | 100 |
| 9,0 mg/l C | 100 |
| 10,0 mg/l C | 100 |

| <u>2. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 10,0 mg/l C | 100 |
| 20,0 mg/l C | 100 |
| 30,0 mg/l C | 100 |
| 40,0 mg/l C | 100 |
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 60,0 mg/l C | 100 |
| 70,0 mg/l C | 100 |
| 80,0 mg/l C | 100 |
| 90,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |

| <u>3. Standardreihe</u> TC | Einspritzvol. [µl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| 50,0 mg/l C | 100 |
| 100,0 mg/l C | 100 |
| 150,0 mg/l C | 100 |
| 200,0 mg/l C | 100 |
| 250,0 mg/l C | 100 |
| 300,0 mg/l C | 100 |
| 350,0 mg/l C | 100 |
| 400,0 mg/l C | 100 |
| 450,0 mg/l C | 100 |
| 500,0 mg/l C | 100 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.2 | 4 |

| Kontrollstandards | |
|-------------------|------------|
| OC5 | 5,0 mg/l |
| OC10 | 10,0 mg/l |
| OC20 | 20,0 mg/l |
| OC30 | 30,0 mg/l |
| OC50 | 50,0 mg/l |
| OC80 | 80,0 mg/l |
| OC100 | 100,0 mg/l |
| OC150 | 150,0 mg/l |

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: $\leq 3\%$ bei Standardreihe 1, $\leq 1\%$ bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: \leq Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung: Das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer werden Mittelwert und Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 3\%$ sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Anleitung |
| Ionenbilanz / Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | Siehe Anleitung |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.2 | 5 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RelaqS bearbeitet.

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------------|--------------|---------------------|--------------|
| C | Corg | TOC3 | CCorgTOC2.2 | 6 |

C

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Ca | Cages | AAS(Fl) | CaCagesAAS6.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.11.2001

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-------|-------|-----|
| ANULL, AKH1.4, AKH2.4, GBL1.1, EXT12H2O1.1 | 0,014 | 0,044 | 20 |

geeignet für:

| | |
|---------|---------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT12H2O1.1 |
| Humus | AKH1.4, AKH2.4 |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|---------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 7980 |
| HFA | D11.1.4.1 u. D11.1.5.1 |
| HFA-Code | D;1;1;2;1;3;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einer Luft/Acetylen-Flamme auf ca. 2300 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch die Flamme geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahelten und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Ca bildet in der Flamme Aluminate, Phosphate und verschiedene Oxide. Diese Störung kann durch CsCl/La-Zusatz (Schinkel-Lösung) beseitigt werden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(Fl) 4.1 Kurzanleitung AAS-DV2.1 | B. Welz: Atomabsorptionsspektroskopie, Weinheim, 1983 H. Schinkel: Fresenius Z. Anal. Chem. 317 S. 10-26, 1984 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Ca | Cages | AAS(Fl) | CaCagesAAS6.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6
 Probengeber AS 52
 Injektionsschalter IS5
 Lachgas-Brennerkopf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel (Fa. Merck). Enthält 10 g/l CsCl und 100 g/l La.

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Stammlösung Standard ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 2,5 ml Na, Fe, K, Mg und Mn sowie je 5 ml Al und Ca der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben, mit 5 ml Schinkel-Lösung versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=>100 mg/l Al und Ca, 50 mg/l Fe, K, Mg, Mn und Na.

Stammlösung Standard: AKH1.4: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml Mg und 5 ml Ca der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben, mit 5 ml Schinkel-Lösung versetzt und mit der Perkolutionslösung (0,2 m KCl) (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolutionslauf verwenden) aufgefüllt.

=>100 mg/l Ca, 50 mg/l Mg.

Stammlösung Standard: AKH2.4: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 2,5 ml K und Mg sowie 5 ml Ca der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben, mit 5 ml Schinkel-Lösung versetzt und mit der Perkolutionslösung (0,2 m CsCl) (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolutionslauf verwenden) aufgefüllt.

=>100 mg/l Ca, 50 mg/l K und Mg.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Ca | Cages | AAS(Fl) | CaCagesAAS6.1 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1:

Ca

| <u>Standardreihe</u> [mg/l] | | Na | K | Al | Ca | Fe | Mg | Mn |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| Blank: | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| S1: | 4,0 | 1,5 | 2,0 | 5,0 | 4,0 | 2,0 | 1,0 | 1,0 |
| S2: | 8,0 | 3,0 | 4,0 | 10,0 | 8,0 | 4,0 | 2,0 | 2,0 |
| S3: | 12,0 | 4,5 | 6,0 | 15,0 | 12,0 | 6,0 | 3,0 | 4,0 |
| S4: | 16,0 | 6,0 | 8,0 | 20,0 | 16,0 | 8,0 | 4,0 | 6,0 |
| S5: | 20,0 | --- | --- | 25,0 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 8,0 |
| Rekalibrations Standard | 16,0 | | | | | | | |

Untersuchungsmethode: AKH 1.4

| <u>Standardreihe</u> [mg/l] | | Ca | Mg |
|--------------------------------|--------|--------|--------|
| | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| Blank: | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| S1: | 4,0 | 4,0 | 1,0 |
| S2: | 8,0 | 8,0 | 2,0 |
| S3: | 12,0 | 12,0 | 3,0 |
| S4: | 16,0 | 16,0 | 4,0 |
| S5: | 20,0 | 20,0 | 5,0 |
| Rekalibrations Standard | 16,0 | | |

Untersuchungsmethode: AKH 2.4

| <u>Standardreihe</u> [mg/l] | | Ca | Mg | K |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| Blank: | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| S1: | 4,0 | 4,0 | 1,0 | 2,0 |
| S2: | 8,0 | 8,0 | 2,0 | 4,0 |
| S3: | 12,0 | 12,0 | 3,0 | 6,0 |
| S4: | 16,0 | 16,0 | 4,0 | 8,0 |
| S5: | 20,0 | 20,0 | 5,0 | --- |
| Rekalibrations Standard | 16,0 | | | |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|------------|
| K30 (QC 1) | 10 mg/l Ca |

| <u>Kalibrier-Daten</u> | |
|------------------------|-----------------|
| R ² | 0,999 |
| Char. Konz. | 0,1 mg/l / 1% A |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Ca | Cages | AAS(FI) | CaCagesAAS6.1 | 4 |

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (FI) 4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode CaCagesAAS6.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Der Blank, der Stammlösungsstandard, der Kontrollstandard, die Verdünnungslösung am Probengeber und die Proben werden im Verhältnis 1:50 mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel versetzt. In die Probengefäße wird zuerst die notwendige Menge Schinkel-Lösung pipettiert und anschliessend die Probe zugegeben. Als Verdünnungsfaktor muss in der Probentabelle 1.02 eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Quadratische Anpassung der Eichkurve; Bestimmtheitsmass $\geq 0,999$ |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Rekalibration; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Der Standard Wasser HE1 wird alle 50 Proben mitgemessen; erlaubte Abweichung: 5 % |
| Al-Bilanz | QAIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU | Siehe Methodenbeschreibung |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung AAS-DV 2.1) bearbeitet.

Geräteparameter AAS(FI) Analytic Jena Vario6

Spektrometer

| | | | |
|------------------|-------------------|-----------------|-----------|
| Linie | 422.7 nm | Spalt | 1.2 nm |
| Lampen-Typ | M-HKL | Lampenstrom | 5.0 mA |
| Integrations-Art | wiederh. Mittelw. | Integr. Zeit | 1.5 s |
| PMT | 320.0 V | D2HKL-Strom | 12.8 mA |
| AZ-Zeit | 5.0 s | Peak-Glättung | aus/aus |
| Verzögerung | 5.0 s | Betriebsart | Einstrahl |
| HC/BC-Verst. | 1:4 | HC/BC-Tastverh. | 3:6 |

Flamme

| | | | |
|-----------------|------------|-----------|----------|
| Flamme | C2H2/Luft | | |
| Brenngas-Fluss | 60 NL/h | Ges. Ox. | 510 NL/h |
| Brennertyp | 50 mm | | |
| Br.Höhe | 5 mm | Br.Winkel | 0 ° |
| Zerstäuber-Rate | 7.0 mL/min | | |

Probengeber

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Probengeber | AS52 | Teller-Typ | 89 Positionen |
| Arbeitsweise | manuell | Spülen | nach jeder Probe |
| Spülzeit | 5 s | | |
| Injekt.Schalter | aktiv | Ladezeit | -- |
| Injekt.Zeit | -- | Probenvolumen | 10 mL |
| Verdünnung | automat. Verdünn. | Zugabe Ion.-Puffer | keine Zugabe durch |
| vor Verdünnung | keine Wdh. | Mischgefäß spülen | 1 mal |
| Zugabe Ion.-Puffer | aus | | |

QC-Parameter

| | | | |
|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| QC-Art | Konz.-Kontrolle | | |
| QC Kontrollpr.1 | QC 1 | QC Kontrollpr.2 | -- |
| Konz. | 10.000 mg/L | Konz. | -- |
| Fehlergrenze | ±3% | Fehlergrenze | -- |
| Messwiederh. | aus | Reaktion | Rekalib.+Fortsetz. |
| Aufstock-Probe | -- | | |
| Konz. Aufstock-Pr. | -- | Vol. Aufstock-Pr. | -- |
| Kalibr.Std. Nr. | 1 | Erwart. Blindw. Ex | -- |
| | | Reaktion | Marke + Fortsetz. |
| QC Präzision | ein | Fehlergrenzen | -- |
| R%-Kontrolle | markieren | RSD-Grenze | 3.0 % |
| | | R%-Grenze | 4.0 |

Kalibrations-Bedingungen

| | | | |
|--------------------|-------------------|----------------------|---------------|
| Kalib.Verfahren | Standard-Kalibr. | Kalib.-Einheit | mg/L |
| Anzahl Std. | 5 | Umrechnungs-Fak. | 1 |
| Art d. Ref.-Proben | -- | Herstellung Std. | durch Sampler |
| | | Blindwertkorr. | aus |
| | | Abgl.vor Bezugslösg. | aus |
| | | Rekalibrier-Std. Nr. | 4 |
| Ausgabe-Einheit | mg/L | Umrechnungs-Fak. | 1 |
| Kalib.Statistik | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| | | Leerzyklen | 1 |
| Stammlösung 1 | 100.000 mg/L | Stammlösung 2 | -- |
| Stammlösung 3 | -- | Stammlösung 4 | -- |
| Typ d. Kal.Kurve | nichtlinear | Achsenabschnitt | berechnen |
| Wichtung | aus | Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) |
| Prüf. d. Kal.Kurve | 1 x neu vermessen | | |

Proben-Statistik

| | | | |
|--------------|--------------|------------|---|
| Stat.Art | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| Sign.Niveau | 95.4% | Leerzyklen | 1 |
| Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) | | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Ca | Cages | AAS(Fl) | CaCagesAAS7.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.11.2001

CALCIUM

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|-------|------|
| AKE1.1, AKEG2.1 | 0,016 | 0,049 | 12,5 |

geeignet für:

| | |
|---------|-----------------|
| Boden | AKE1.1, AKEG2.1 |
| Pflanze | |
| Humus | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN 38406-14 |
| HFA | D11.1.5.1 |
| HFA-Code | D;1;2;2;1;3;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einer Lachgas/Acetylen-Flamme auf ca. 2900 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch die Flamme geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren, und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahnten, und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Ca bildet in der Flamme Aluminate, Phosphate und verschiedene Oxide. Diese Störung kann durch CsCl/La-Zusatz (Schinkel-Lösung) beseitigt werden.

Um das schlechte Fliessverhalten und die Aerosolbildung der NH₄Cl-Perkolationslösung zu verbessern, wird allen Proben ein Konditionierungsmittel zugegeben.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(Fl) 4.1 Kurzanleitung AAS-DV2.1 | B. Welz: Atomabsorptionsspektroskopie, Weinheim, 1983 H. Schinkel: Fresenius Z. Anal. Chem. 317 S. 10-26, 1984 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Ca | Cages | AAS(Fl) | CaCagesAAS7.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6
 Probengeber AS 52
 Injektionsschalter IS5
 Lachgas-Brennerkopf, modifizierte Form

Chemikalien:

Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel (Fa. Merck). Enthält 10 g/l CsCl und 100 g/l La.
 Konditionierungslösung 1%-ig der Fa. Analytik Jena (Tenside, Gelantine und weitere Inhaltsstoffe)

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Stammlösung Standard AKE1.1: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Mg- und Na-, je 1 ml der Fe-, Mg- und K-, 2,5 ml der Ca-, sowie 5 ml der Al - Stammlösungen gegeben. Dazu kommen 5 ml Schinkel-Lösung. Es wird mit 1 n NH₄Cl-Lösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 =>100 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 20 mg/l Fe, K und Mn, 10 mg/l Mg und Na.

Achtung:

Standard, Blanklösung und Kontrollstandard müssen nach der Herstellung in Polyethylenflaschen aufbewahrt werden.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|---------|---------------|-------|
| Ca | Cages | AAS(Fl) | CaCagesAAS7.1 | 3 |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: AKE1.1, AKEG2.1

Ca

| <u>Standardreihe</u> | |
|----------------------------|--------|
| Blank: | Blank: |
| S1: | 2,5 |
| S2: | 5,0 |
| S3: | 7,5 |
| S4: | 10,0 |
| S5: | 12,5 |
| Rekalibrations Standard | 10,0 |

| | Al [mg/l] | Ca [mg/l] | Fe [mg/l] | K [mg/l] | Mg [mg/l] | Mn [mg/l] | Na [mg/l] |
|--------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Blank: | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| S1: | 5,0 | 2,5 | 1,0 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 0,5 |
| S2: | 10,0 | 5,0 | 2,0 | 0,8 | 1,0 | 2,0 | 1,0 |
| S3: | 15,0 | 7,5 | 3,0 | 1,2 | 1,5 | 3,0 | 1,5 |
| S4: | 20,0 | 10,0 | 4,0 | 1,6 | 2,0 | 4,0 | 2,0 |
| S5: | 25,0 | 12,5 | --- | 2,0 | --- | --- | --- |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|------------|
| K30 (QC 1) | 10 mg/l Ca |

| <u>Kalibrierdaten</u> | |
|-----------------------|------------------|
| R ² | 0,999 |
| Char. Konz. | 0,14 mg/l / 1% A |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (Fl) 4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode CaCagesAAS7.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Der Blank und der Stammlösungsstandard werden an die entsprechenden Positionen des Probengebertellers gestellt. Die Einzelstandards werden durch den Probengeber hergestellt.

Der Blank, der Kontrollstandard, die Verdünnungslösung des Probengebers und die Proben werden im Verhältnis 1:50 mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel, sowie im gleichen Verhältnis mit 1 %-iger Konditionierungslösung versetzt. In die Probengefäße wird zuerst die notwendige Menge Schinkel-Lösung und Konditionierungslösung pipettiert und anschliessend die Probe zugegeben. Als Verdünnungsfaktor muss in der Proben-tabelle 1,04 eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Rekalibration; erlaubte Abweichung 5 %. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen.

Geräteparameter AAS(FI) Analytic Jena Vario 6

Spektrometer

| | | | |
|------------------|-------------------|-----------------|-----------|
| Linie | 422.7 nm | Spalt | 1.2 nm |
| Lampen-Typ | HKL | Lampenstrom | 6.0 mA |
| Integrations-Art | wiederh. Mittelw. | Integr. Zeit | 1.5 s |
| PMT | 264.0 V | D2HKL-Strom | 25.2 mA |
| AZ-Zeit | 5.0 s | Peak-Glättung | aus/aus |
| Verzögerung | 7.0 s | Betriebsart | Einstrahl |
| HC/BC-Verst. | 2:4 | HC/BC-Tastverh. | 2:6 |

Flamme

| | | | |
|----------------|------------|-----------|----------|
| Flamme | C2H2/N20 | | |
| Brenngas-Fluss | 230 NL/h | Ges. Ox. | 405 NL/h |
| Brennertyp | 50 mm | | |
| Br.Höhe | 5 mm | Br.Winkel | 0 ° |
| Zerstäuberrate | 7.0 mL/min | | |

Probengeber

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Probengeber | AS52 | Teller-Typ | 52 Positionen |
| Arbeitsweise | manuell | Spülen | nach jeder Probe |
| Spülzeit | 10 s | | |
| Injekt.Schalter | aktiv | Ladezeit | -- |
| Injekt.Zeit | -- | Probenvolumen | 1 mL |
| Verdünnung | automat. Verdünn. | Zugabe Ion.-Puffer | keine Zugabe durch |
| vor Verdünnung | keine Wdh. | Mischgefäß spülen | 1 mal |
| Zugabe Ion.-Puffer | aus | | |

QC-Parameter

| | | | |
|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| QC-Art | Konz.-Kontrolle | | -- |
| QC Kontrollpr.1 | QC 1 | QC Kontrollpr.2 | -- |
| Konz. | 10.0 mg/L | Konz. | -- |
| Fehlergrenze | ±3% | Fehlergrenze | -- |
| Messwiederh. | aus | Reaktion | Rekalib.+Fortsetz. |
| Aufstock-Probe | -- | | |
| Konz. Aufstock-Pr. | -- | Vol. Aufstock-Pr. | -- |
| Kalibr.Std. Nr. | 1 | Erwart. Blindw. Ex | -- |
| | | Reaktion | Marke + Fortsetz. |
| QC Präzision | ein | Fehlergrenzen | -- |
| R%-Kontrolle | markieren | RSD-Grenze | 3.0 % |
| | | R%-Grenze | 4.0 |

Kalibrations-Bedingungen

| | | | |
|--------------------|-------------------|-----------------------|---------------|
| Kalib.Verfahren | Standard-Kalibr. | Kalib.-Einheit | mg/L |
| Anzahl Std. | 5 | Umrechnungs-Fak. | 1 |
| Art d. Ref.-Proben | -- | Herstellung Std. | durch Sampler |
| | | Blindwertkorr. | aus |
| | | Abgl. vor Bezugslösg. | aus |
| | | Rekalibrier-Std. Nr. | 3 |
| Ausgabe-Einheit | mg/L | Umrechnungs-Fak. | 1 |
| Kalib.Statistik | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| | | Leerzyklen | 1 |
| Stammlösung 1 | 50.0 mg/L | Stammlösung 2 | -- |
| Stammlösung 3 | -- | Stammlösung 4 | -- |
| Typ d. Kal. Kurve | automatisch | Achsenabschnitt | berechnen |
| Wichtung | aus | Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) |
| Prüf. d. Kal.Kurve | 1 x neu vermessen | | |

Ca**Proben-Statistik**

| | | | |
|--------------|--------------|------------|---|
| Stat.Art | Mittelwert | Messzyklen | 4 |
| Sign.Niveau | 95.4 % | Leerzyklen | 1 |
| Grubbs-Stat. | ein (Mark.!) | | |

Anhang Nr.

1

für

Ca

CaCages

AAS(Fl) Vario6

CaCagesAAS7.1

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC2.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

CALCIUM

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|----|----|------|
| ANULLIC | | | 15,0 |

geeignet für:

| | |
|---------|---------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULLIC |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 14911 |
| HFA | D11.1.4.6 |
| HFA-Code | D;7;1;3;4;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Kationen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit Carboxylgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine verdünnte Salpetersäurelösung verwendet. Diese hat eine außerordentlich hohe Ionenäquivalentleitfähigkeit. Daher nimmt auf Grund der geringeren Ionenäquivalentleitfähigkeit der getrennten Kationen die Leitfähigkeit ab, wenn die Kationen die Trennsäule mit dem Eluenten verlassen und in die Leitfähigkeitsdetektorzelle gelangen. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Kations geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Kationen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (= linear durch Null) und den niedrigen Messbereich (= linear) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991 |
| Sammelanhang S17.1: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC2.1 | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC2.1 | - | 2 |

Ca

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern.
Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

Analysengeräte und Zubehör:

2-Kanal-IC-Anlage Fa. Metrohm, bestehend aus:

2 IC-Pumpen 818

2 Leitfähigkeitsdetektoren 819

IC-Separation-Center 820 mit Säulenofen

IC-Liquid-Handling-Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5

b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

Chemikalien:

Salpetersäure, HNO₃, 1 M

Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 10 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Ca: 1 g/l Calcium als Calciumnitrat => 1 g/l Ca

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH₄-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H₂O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.
=> 0,01 g/l K, NH₄, Na, Ca, Mg.

Haltbarkeit:

Die Stammlösung II ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC2.1 | - | 3 |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l Ca |
| K2IC: | 0,1 mg/l Ca |

Ca

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.1) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung II und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------|---------|---|
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | K1IC (2,0 mg/l Ca), K2IC (0,1 mg/l Ca), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

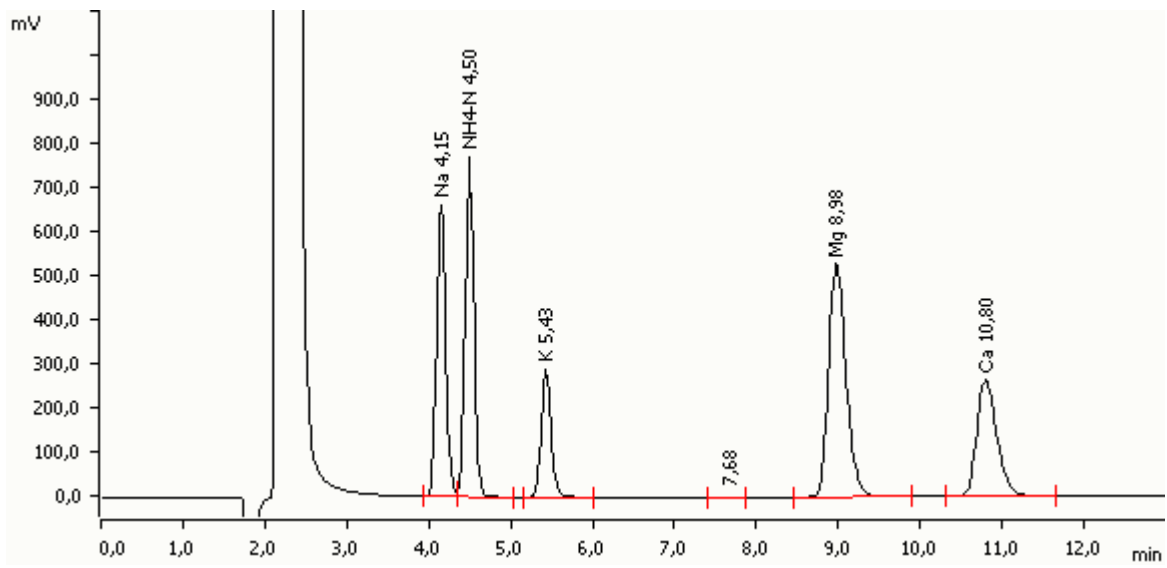
Auswertung/Datendokumentation:

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Calcium-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs zu bearbeiten.

Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:

Ca



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP6.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.7.2000

CALCIUM

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|-------|-----|
| AKT2.1 | 0,029 | 0,096 | 75 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | AKT2.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.5.2 |
| HFA-Code | D;4;2;2;-1;-1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementsspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel eingesetzt, was zu einer 2-5-fach höheren Signalintensität führt (günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis).

Störungen:

Durch Matrixeinflüsse kommt es zu Verschiebungen des Untergrundes. Diese werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <i>Anhang:</i> | <i>Lit.:</i> |
|---|--|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S9.3: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP6.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Jarrell Ash
 Probengeber TJA 300 (Proben – Rack Typ 70)
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

-

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 K, Mg, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung AKT2: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml Ca-, jeweils 1 ml Mg- und K- und 0,5 ml Na- der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben und mit der Perkolationslösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolationslauf verwenden) auf 250 ml aufgefüllt.
 =>50 mg/l Ca, 20 mg/l Mg, 20 mg/l K, 10 mg/l Na.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S9.3), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|------------|
| Blank | 0 mg/l Ca |
| AKT2 | 50 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|------------|
| K5 | 20 mg/l Ca |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP6.1 | 3 |

| | |
|---------------------|--|
| <u>Methode:</u> | AKT |
| Linie: | Ca |
| Wellenlänge: | 315.887 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank AKT2 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +24 |

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S9.3 zusammengestellt. Die Messung der Proben erfolgt ohne Y als internem Standard, weil sich die Y- und die Barium-Triäthanollösung schlecht mischen. Deshalb wird der für andere Methoden nötige Ansaugschlauch für die Y-Lösung abgeklemmt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K5; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|--------------|-----------------|----------------------|--------------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP6.1 | 4 |

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.02.2003

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-------|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,004 | 0,013 | 25 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.4.2 / D11.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenvergleich Sammelanhang S13.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Scandium (Sc)-Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO₃ 2 mol/l

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung HE10: In einen 250 ml-Flaskolben werden 0,25 ml der Mn-, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der K-, Na-, P- und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE20: In einen 250 ml-Flaskolben werden jeweils 1 ml der Al-, Ca-, Mg- und Mn-Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

=> 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.1 | 3 |

Ca

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| HE10 | 0,0 mg/l Ca |
| HE20 | 20,0 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Ca |

| | |
|--|---|
| <u>Methode:</u> | ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ca 317.933 BG – OMG Blank HE20 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenezuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 225 µl HNO₃ konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

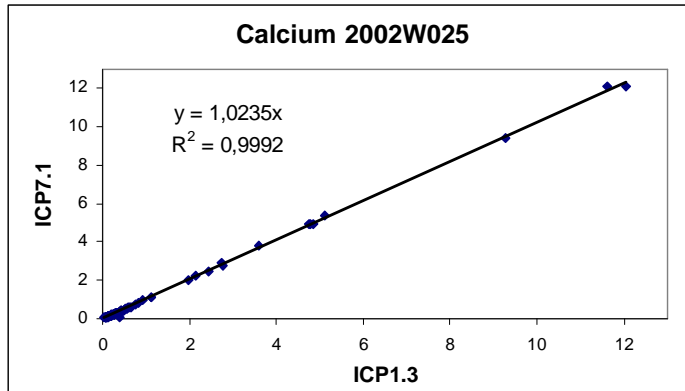
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Methodenvergleich ICP ICAP61E mit ICP Iris Advantage**Ca**

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode CaCagesICP1.3 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

- 3.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 70 Proben einer Wasser-Serie:
Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der ICP1.3-Messung mit der ICP7.1-Messung.
Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 2,5 %.



Anhang Nr.

1

für

Ca

Cages

ICP(sim)

CaCagesICP7.1

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.03.2006

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-------|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,003 | 0,008 | 25 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.4.2 / D11.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S13.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.2 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Ca
 Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung HE1: In einen 500 ml-Flaskolben werden je 0,5 ml der K- und Na, sowie je 0,25 ml der Al, Ca, Fe, Mg und Mn - ICP-Stammlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,1 ml der P- und S- AAS-Stammlösungen. Der Kolben wird mit 15 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 =>0,5 mg/l Al, Ca, Fe, Mg und Mn, 1 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE10: In einen 500 ml-Flaskolben werden 0,5 ml der Mn-, je 1 ml der Fe- und Mg-, sowie je 2 ml der K-, Na-, P- und S - AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 15 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 =>5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE20: In einen 500 ml-Flaskolben werden jeweils 2 ml der Al-, Ca-, Mg- und Mn- AAS-Stammlösungen gegeben. Es werden 15 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.2 | 3 |

Ca

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| HE1 | 0,5 mg/l Ca |
| HE10 | 0,0 mg/l Ca |
| HE20 | 20,0 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Ca |

| | | |
|--|--|--|
| <u>Methode:</u> | ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze | ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ca 317.933 BG – 1 Blank HE1 | Ca 317.933 1 – OMG Blank HE20 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2 | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.2 zusammengestellt. Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 225 µl HNO₃ konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.2 | 4 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Ca

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.3 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.03.2008

CALCIUM

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|-------|-------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,003 | 0,008 | 30 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL, ANULLIC |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.4.2 / D11.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S13.3: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.3 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental, mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

- Standardlösung HE 0.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Al-, Mg-, Mn-, Na- und S-, 1 ml der K-, 2 ml der Fe-, sowie je 4 ml der Ca- und P-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Al, Mg, Mn, Na und S, 5 mg/l K, 10 mg/l Fe, 20 mg/l Ca und P.
- Standardlösung HE 2.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K-, Mn- und S-, je 2 ml der Mg- und P-, sowie 4 ml der Na- Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 2,5 mg/l Al, Ca, Fe, K, Mn und S, 10 mg/l Mg und P, 20 mg/l Na.
- Standardlösung HE 5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Ca-, Fe- und K-, je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, sowie jeweils 4 ml der Al- und Mg-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Ca, Fe und K, 5 mg/l Mn, Na, P und S, 20 mg/l Al und Mg.
- Standardlösung HE 10: In einen 1000 ml-Glaskolben werden 0,1 ml der P-, 0,5 ml der Mg-, je 1 ml der Al- und Fe-, je 2 ml der Ca-, K-, Mn- und Na-, sowie 4 ml der S-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l P, 2,5 mg/l Mg, 5 mg/l Al und Fe, 10 mg/l Ca, K, Mn und Na, 20 mg/l S

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.3 | 3 |

Standardlösung HE 20: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Na- und P-, je 1 ml der Ca- und Mg-, 1,5 ml der Fe-, je 2 ml der Al- und S-, sowie jeweils 4 ml der K- und Mn-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
=> 2,5 mg/l Na und P, 5 mg/l Ca und Mg, 7,5 mg/l Fe, 10 mg/l Al und S, 20 mg/l K und Mn.

Ca

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.3), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| HE 0.5 | 20,0 mg/l Ca |
| HE 2.5 | 2,5 mg/l Ca |
| HE 5 | 0,5 mg/l Ca |
| HE10 | 10,0 mg/l Ca |
| HE 20 | 5,0 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Ca |

| | | |
|--|--|---|
| <u>Methode:</u> | ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze | ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze |
| Element: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ca 317.933 BG – 0,5 Blank HE 5 | Ca 317.933 0,5 – OMG Blank HE 0.5 HE 2.5 HE 5 HE 10 HE 20 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. Links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. Rechts: 18 Pixelanzahl: 2 | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP7.3 | 4 |

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.3 zusammengestellt.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 180 µl HNO₃ konz. pro 6 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 10.03.2003

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|-------|-------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,004 | 0,013 | 200 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (teilw. andere Wellenlänge) |
| HFA | D11.1.6.2 / D11.1.6.3 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;-1;1 (317,933 nm), D;4;1;2;2;-1;3 (318,128 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse sowie Störungen durch Linien der Elemente Cr und Ti werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Scandium (Sc) Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO₃ 2 mol/l

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der Na-, P-, und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l Na, P und S.

Standardlösung A2: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 1 ml der Al-, K- und Mn- sowie 0,5 ml der Ca-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, K und Mn, 10 mg/l Ca.

Standardlösung A3: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg.

Standardlösung A4: in einen 250 ml Glas-Kolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 100 mg/l Al, Ca und Fe.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.1 | 3 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

Ca

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| A1 | 0,0 mg/l Ca |
| A2 | 10,0 mg/l Ca |
| A3 | 50,0 mg/l Ca |
| A4 | 100,0 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Ca |

| | | | |
|---------------------|---|---|---|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Linie: | Ca | Ca | Ca |
| Wellenlänge: | 317.933 | 317.933 | 318.128 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – 10 | 10 – 50 | 50 – OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank A2 | A2 A3 | A3 A4 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 2 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl:2 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenezuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.1 | 4 |

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Ca

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

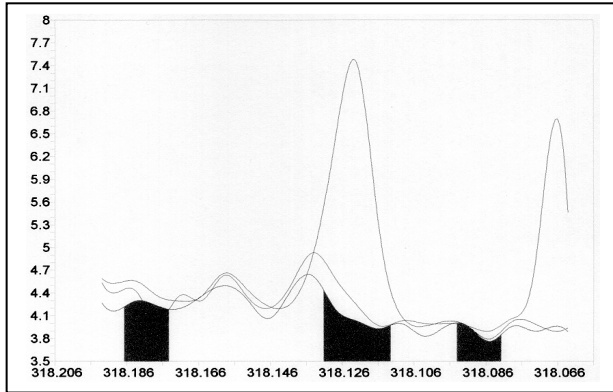
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert |

Auswertung/Datendokumentation:

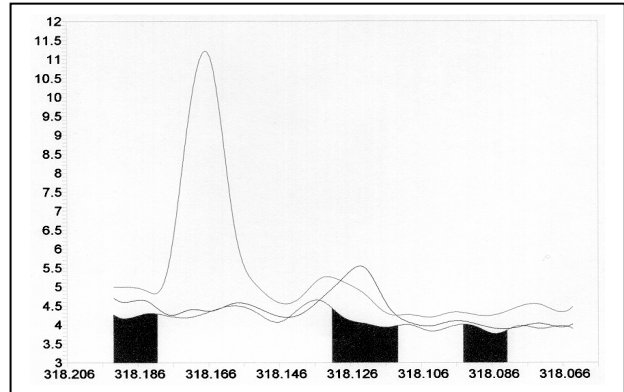
Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:

Cr (0,5 ppm) Störung bei Ca318.128(0,2 ppm)



Ti (50 ppm) Störung bei Ca318.128 (0,2 ppm)



Anhang Nr.

1

für

Ca

Cages

ICP(sim)

CaCagesICP8.1

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.05.2005

CALCIUM

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|-------|-------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,004 | 0,013 | 200 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (teilw. andere Wellenlänge) |
| HFA | D11.1.6.2 / D11.1.6.3 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;-1;1 (317,933 nm), D;4;1;2;2;-1;3 (318,128 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse sowie Störungen durch Linien der Elemente Cr und Ti werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.2 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
Rechner mit Software Teva
Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
Multipette der Fa. Eppendorf
Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
ICP-Standards (Fa. B. Kraft)=> 1 g/l Ca

Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l
Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Al- und Mg-, 0,25 ml der Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni- sowie 0,5 ml der Zn-ICP-Stammlösungen, sowie je 1 ml der Na-, P- und S -AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 20 ppm Na, P und S, 10 ppm Al und Mg, je 1000 ppb Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 2000 ppb Zn.

Standardlösung A2SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Ca- und Fe-, je 1 ml der Mn- und Ba- und 0,5 ml der Pb - ICP-Stammlösungen, sowie 0,5 ml der 5 g/l K-AAS-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.2 | 3 |

Ca

Standardlösung A3SM: In einen 250 ml-Flaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg- und 1 ml der Mn - AAS-Stammlösungen, sowie 2,5 ml der 1 g/l Ti- ICP-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg 20 ppm Mn, 10 ppm Ti.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Flaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| A1SM | 0,0 mg/l Ca |
| A2SM | 10,0 mg/l Ca |
| A3SM | 50,0 mg/l Ca |
| A4 | 100,0 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K24 | 10,0 mg/l Ca |

| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
|---------------------|--|--|--|
| Linie: | Ca | Ca | Ca |
| Wellenlänge: | 317.933 | 317.933 | 318.128 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – 10 | 10 – 50 | 50 – OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank A2SM | A2SM A3SM | A3SM A4 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl:2 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP8.2 | 4 |

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.2 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenezuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert |

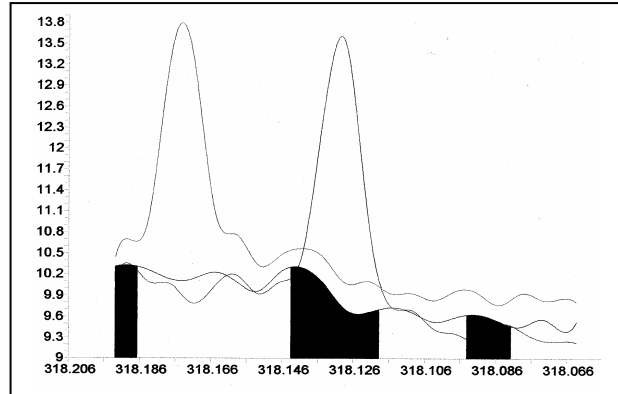
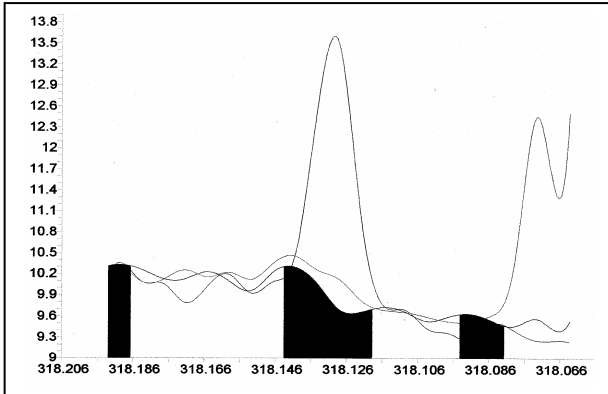
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:**Ca**

Cr (0,5 ppm) Störung bei Ca318.128(0,2 ppm)

Ti (20 ppm) Störung bei Ca318.128 (0,5 ppm)



Anhang Nr.

1

für

Ca

Cages

ICP(sim)

CaCagesICP8.2

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP10.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--------------------------|-------|-------|-----|
| AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1 | 0,008 | 0,028 | 75 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------------------------|
| Boden | AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1 |
| Humus | AKEG1.1, AKEG2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.5.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenvergleich Sammelanhang S15.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP10.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Elemental
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Scandium (Sc)-Standardlösung 1g/l für ICP

Lösungen:

Scandium-Lösung: 10 ml Scandium-Standardlösung werden in einen 1 l Messkolben gegeben. Es wird mit der jeweiligen Perkolutionslösung aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung AKE, AKEG: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn-Stammlösung, je 0,5 ml der Fe-, K, Mg- und Na-Stammlösungen, 1 ml der Al- und 2,5 ml der Ca-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit der jeweiligen Perkolutionslösung (unbedingt gleiche Lösungen wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 10 mg/l Fe, K, Mg und Na, 5 mg/l Mn.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S15.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| AKE | 50,0 mg/l Ca |
| AKEG | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP10.1 | 3 |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K5 | 20,0 mg/l Ca |

Ca

| | |
|--|---|
| <u>Methode:</u> | AKE AKEG |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ca 317.933 BG – OMG Blank AKE AKEG |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 20 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in der jeweiligen Perkolutionslösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S15.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Scandium/Cäsiumlösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K5; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP10.1 | 4 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

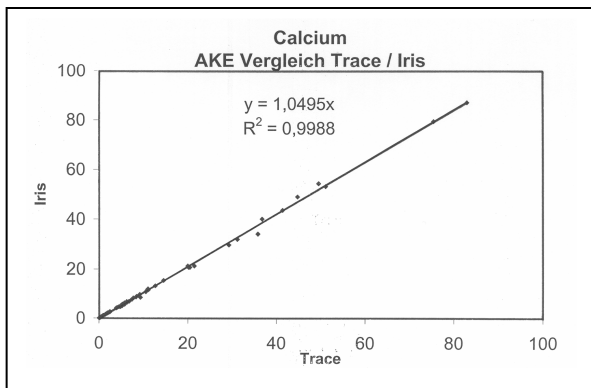
Ca

Methodenvergleich ICP Trace-Analyser mit ICP Iris Advantage:

Ca

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode CaCagesICP4.2 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

- 4.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 80 Proben einer Bodenserie:
Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der ICP4.2-Messung mit der ICP10.1-Messung.
Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 5 %.



Anhang Nr.

1

für

Ca

Cages

ICP(sim)

CaCagesICP10.1

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP13.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.03.2004

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|--------|--------|-----|
| AKT2.1 | 0,0057 | 0,0189 | 150 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | AKT2.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.5.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 (317,933 nm), D;4;1;2;-1;-1;0 (315,887 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Sammelanhang S16.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP13.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Elemental
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
 K, Mg, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung AKT1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,5 ml der Na- sowie je 1 ml der Ca- K- und Mg-Stammlösungen und mit der Perkulationslösung (unbedingt gleiche Lösungen wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 =>10 mg/l Na, 20 mg/l Ca, K und Mg.

Standardlösung AKT2: In einen 250 ml-Glaskolben werden 5 ml der Ca-Stammlösung gegeben und mit der Perkulationslösung (unbedingt gleiche Lösungen wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 =>100 mg/l Ca

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S16.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| AKT1 | 20,0 mg/l Ca |
| AKT2 | 100,0 mg/l Ca |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP13.1 | 3 |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K30 | 20,0 mg/l Ca |

Ca

| | | |
|---------------------|---|---|
| <u>Methode:</u> | AKT2.1 | AKT2.1 |
| Linie: | Ca | Ca |
| Wellenlänge: | 317.933 | 315.887 |
| Messbereich [mg/l]: | BG – 20 | 20 - OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank | AKT1 |
| | AKT1 | AKT2 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in der jeweiligen Perkolutionslösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

Da Calcium ohne Zusatz von Sc als internem Standard gemessen wird, müssen das T-Stück und die Glasspirale aus dem Probenzuführungssystem entfernt werden.

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S16.1 zusammengestellt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K30; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|--------------|-----------------|-----------------------|--------------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP13.1 | 4 |

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP15.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|--------|--------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,0009 | 0,0029 | 60 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------|
| Boden | EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN1.1, DAN2.2 |
| Wasser | ANULL, ANULLIC |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.4.2 / D11.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;5 (396,847 nm), D;4;1;2;-1;-1;1 (317,933 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| | |
|--|---|
| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
| Anhang 1: Gerätevergleiche ICP-Iris / iCAP6500 Sammelanhang S19.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP15.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher, mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
 Szintillationsgefäße ,20 ml, Fa. Sarstedt
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Ca
 Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:
 Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:
 Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti:
 ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
 AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung DAN 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,05 ml der Cd-, je 0,1 ml der Co-, Cr- und Ni- sowie 0,25 ml der Cu- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,025 ml der Zn-, je 0,25 ml der Fe- und Mn-, sowie 1 ml der Ca - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,05 ml der P-, je 0,25 ml der K- und S-, sowie je 1 ml der Al-, Mg- und Na - AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 µg/l Cd, 40 µg/l Co, Cr und Ni, 100 µg/l Cu und Zn, 1 mg/l Fe, Mn und P, 4 mg/l Ca, 5 mg/l K und S, 20 mg/l Al, Mg und Na.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP15.1 | 3 |

Ca

- Standardlösung DAN 2: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,025 ml der Cd-, je 0,05 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie je 0,5 ml der Cu- und Pb- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,075 ml der Zn-, je 0,1 ml der Al-, Fe- und Mg-, 0,25 ml der Ba- sowie je 2,5 ml der Ca- und Mn - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Na- und P-, sowie 1,5 ml der K- AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 10 µg/l Cd, 20 µg/l Co, Cr und Ni, 200 µg/l Cu und Pb, 300 µg/l Zn, 0,4 mg/l Al, Fe und Mg, 1 mg/l Ba, 5 mg/l Na und P, 10 mg/l Ca und Mn, 30 mg/l K.
- Standardlösung DAN 3: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,075 ml der Cd-, 0,15 ml der Cr- und Ni-, 0,2 ml der Co- und 0,75 ml der Cu- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Ca-, 0,15 ml der Zn-, je 0,25 ml der Na- und Ti-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- und Mn- ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,5 ml der P-, je 1 ml der K- und S- sowie 1,5 ml der Mg- AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 30 µg/l Cd, 60 µg/l Cr und Ni, 80 µg/l Co, 300 µg/l Cu, 600 µg/l Zn, 0,4 mg/l Ca, 1 mg/l Na und Ti, 2 mg/l Al, Fe und Mn, 10 mg/l P, 20 mg/l K und S, 30 mg/l Mg.
- Standardlösung DAN 4: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,1 ml der Cd-, 0,15 ml der Co-, je 0,2 ml der Cr- und Ni-, sowie je 1 ml der Cu- und Pb- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Mn- 0,125 ml der K-, 0,25 ml der Zn-, sowie 1 ml der Fe - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Al- und Mg-, je 1 ml der Ca- und P-, sowie 1,5 ml der Na - AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 40 µg/l Cd, 60 µg/l Co, 80 µg/l Cr und Ni, 400 µg/l Cu und Pb, 1000 µg/l Zn, 0,4 mg/l Mn, 0,5 mg/l K, 4 mg/l Fe, 10 mg/l Al und Mg, 20 mg/l Ca und P, 30 mg/l Na.
- Standardlösung DAN 5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,5 ml der Mn- sowie 1,5 ml der Fe- ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu werden je 0,25 ml der Al- und Mg-, je 0,5 ml der K-, Na- und S-, 0,75 ml der P-, sowie 2 ml der Ca- AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 2 mg/l Mn, 5 mg/l Al und Mg, 6 mg/l Fe, 10 mg/l K, Na und S, 15 mg/l P, 40 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP15.1 | 4 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S19.1), verwendet:

Ca

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| DAN 1 | 4,0 mg/l Ca |
| DAN 2 | 10,0 mg/l Ca |
| DAN 3 | 0,4 mg/l Ca |
| DAN 4 | 20,0 mg/l Ca |
| DAN 5 | 40,0 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|--------------|
| K1 | 10,0 mg/l Ca |
| K26 | 10,0 mg/l Ca |

| | | |
|--|---|---|
| <u>Methode:</u> | ANULL ANULLIC DAN1.1 DAN2.2 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 | ANULL ANULLIC DAN1.1 DAN2.2 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 |
| Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ca 396.847 radial BG – 0,4 Blank DAN 3 | Ca 317.933 radial 0,4 – OMG Blank DAN 1 DAN 2 DAN 3 DAN 4 DAN 5 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 2 | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP15.1 | 5 |

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S19.1 zusammengestellt. Pflanzenaufschlusslösungen (Untersuchungsmethode DAN2.2) werden direkt aus den säuregespülten Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt) gemessen. Pflanzenaufschlusslösungen (Untersuchungsmethode DAN1.1) werden in 13 mm Proberöhrchen abgefüllt und gemessen. Alle anderen wässrigen Lösungen werden nach dem Abfüllen in 13 mm Proberöhrchen mit 0,2 ml HNO₃, 65 %, p.a. versetzt. Als Verdünnungsfaktor muss in diesem Fall 1,03 in die Probengebertabelle eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

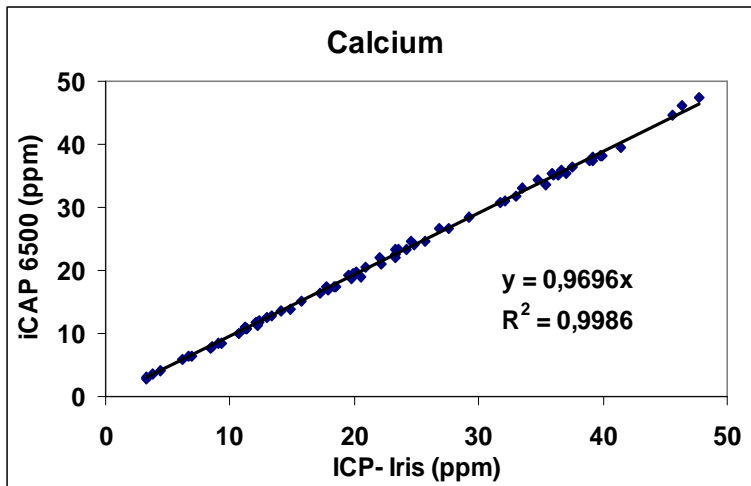
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1 oder K26; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen / Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen / Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ: erlaubte Abweichung 10 %, Wasser HE1: erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

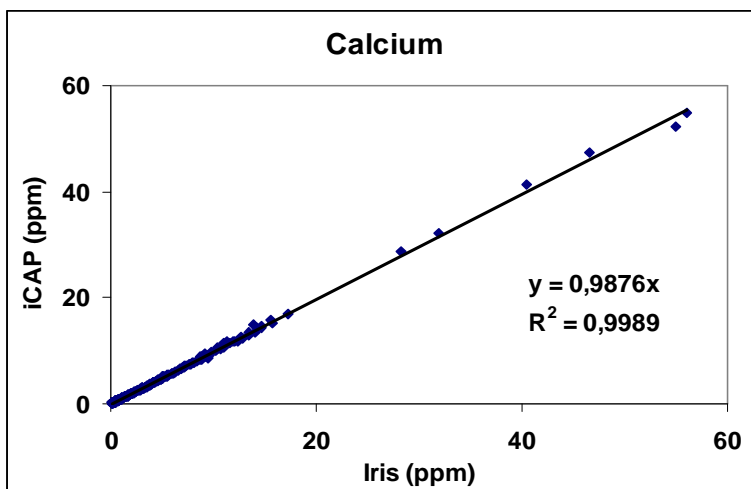
Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Gerätevergleich ICP-Iris / iCAP 6500:

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).



Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2008W019 (240 Proben).



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP16.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

C A L C I U M

Ca

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---|--------|--------|-----|
| DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,0003 | 0,0011 | 150 |

geeignet für:

| | |
|---------|---|
| Boden | DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|--|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D11.1.6.2, D11.1.6.3 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;5 (396.847 nm), D;4;1;2;-1;-1;0 (315.887 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Die Plasmabetrachtung erfolgt radial.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP6500 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S20.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP4.1 | |
| Kurzanleitung ICP-DV2.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP16.1 | 2 |

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
 Dilutor der Fa. Hamilton, Microlab plus 1000

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Ca
 Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
 AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GA1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der Cd-, sowie je 0,25 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Zn-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- Mn- und Na-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,1 ml der P- und S, 0,25 ml der K- sowie 1 ml der Ca-AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, 100 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 400 µg/l Zn, 2 mg/l Al, Fe, Mn, Na, P und S, 4 mg/l Mg, 5 mg/l K, 20 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP16.1 | 3 |

Ca

Standardlösung GA2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,25 ml der Cd-, sowie jeweils 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,2 ml der Zn-, 0,25 ml der K-, je 0,5 ml der Mg- und Pb-, 1 ml der Ba-, sowie je 5 ml der Al- und Fe-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Mn-, Na- und P-, sowie 2 ml der Ca-AAS-Standardlösung zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, 200 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 800 µg/l Zn, 2000 µg/l Pb, 1 mg/l K, 2 mg/l Mg, 4 mg/l Ba, 10 mg/l Mn, Na und P, 20 mg/l Al und Fe, 40 mg/l Ca.

Standardlösung GA3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,375 ml der Cd- und 0,75 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,25 ml der Ca-, 0,3 ml der Zn- und 2 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, je 2 ml der Al-, K- und Mg-, sowie 5 ml der Fe-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 150 µg/l Cd, 300 µg/l Cu, 1200 µg/l Zn, 1 mg/l Ca, 8 mg/l Ti, 20 mg/l Mn, Na, P und S, 40 mg/l Al und K, 100 mg/l Fe.

Standardlösung GA4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der As-, je 0,25 ml der Na- und Mn- sowie 0,5 ml der Ti-ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,05 ml der P-, 0,25 ml der S-, je 1 ml der K- und Mg-, 2 ml der Fe- sowie je 5 ml der Al- und Ca-AAS-Standardlösungen. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 500 µg/l As, 1 mg/l Mn, Na und P, 2 mg/l Ti, 5 mg/l S, 20 mg/l K und Mg, 40 mg/l Fe, 100 mg/l Al und Ca.

Standardlösung GA5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 0,75 ml der Co- und Ni- sowie 1 ml der Cr-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,4 ml der Zn- und 4 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Ca-, Mn-, Na- und P sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, K- Mg- und S-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 300 µg/l Co und Ni, 400 µg/l Cr, 1600 µg/l Zn, 5 mg/l Ca, Mn, Na und P, 10 mg/l Al, Fe, Mg, K und S, 16 mg/l Ti.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP16.1 | 4 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S20.1), verwendet:

Ca

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| GA1 | 20,0 mg/l Ca |
| GA2 | 40,0 mg/l Ca |
| GA3 | 1,0 mg/l Ca |
| GA4 | 100,0 mg/l Ca |
| GA5 | 5,0 mg/l Ca |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K24 | 10,0 mg/l Ca |

| | | | |
|--|---|---|---|
| <u>Methode:</u> | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 | DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u> | Ca 396.847 radial BG – 1 Blank GA3 | Ca 315.887 radial 1 - 20 Blank GA1 GA3 GA5 | Ca 315.887 radial 20 - OMG GA1 GA2 GA4 GA5 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1 | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP16.1 | 5 |

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisionsnummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S20.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet. Königswasserauflösungs-Lösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

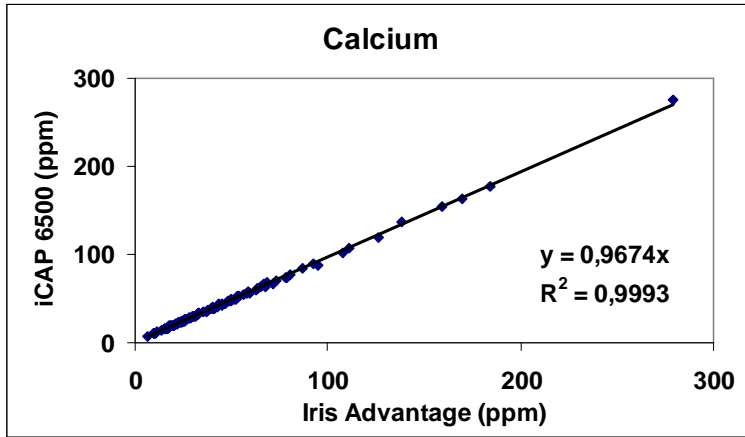
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, NfVH; erlaubte Abweichung 10 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP 6500:

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP8.2 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007. **Ca**



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | AAS(G) | CdCdgesAAS8.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.2.2005

C A D M I U M

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---------------------------------|------|------|-----|
| ANULL, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 | 0,02 | 0,06 | 5 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------------------------|
| Boden | DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Pflanze | DAN2.2 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 15586 |
| HFA | D9.1.4.2, D9.1.6.2 |
| HFA-Code | D;2;1;4;2;7;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Ein definierter Tropfen der Probelösung wird in einem Graphitrohr, das sich im Strahlengang des AAS-Gerätes befindet, elektrisch in mehreren Schritten auf bis zu 2500 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt, so dass sich für kurze Zeit eine Atomwolke im Graphitrohr befindet. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch das Graphitrohr geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahnten und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Organische Substanzen in der Probelösung verbrennen unter Rauchbildung, so dass durch unspezifische Lichtabsorption ein zu hoher Cd-Gehalt vorgetäuscht werden kann. Diese Untergrundstörung kann durch einen Pyrolyseschritt im Graphitrohr-Aufheizprogramm beseitigt werden. Unspezifische Lichtabsorption durch Verdampfen getrockneter Salzrückstände kann durch Untergrundkompensation nach dem Zeeman-Verfahren beseitigt werden.

Cd bildet leichtflüchtige Chloride, die bereits beim Pyrolyseschritt entweichen können. Diese Störung kann durch Matrixmodifikation beseitigt werden, bei der die Chloride in schwerflüchtige Phosphate überführt werden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(G) 2.1 Kurzanleitung AAS-DV3.1 | B. Welz: Fortschritte in der atomspektrischen Spurenanalytik 1+2 Weinheim, 1984 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | AAS(G) | CdCdgesAAS8.1 | 2 |

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer Analytic Jena AAS ZEE nit 600s

Probengeber MPE 60

Querbeheiztes Graphitrohr aus Pyrokohlenstoff mit eingesetzter Gabelplattform aus Pyrokohlenstoff

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur (Fa. Merck).

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Mg(NO₃)₂ * 6 H₂O zur Analyse (Fa. B. Kraft).

Ammoniumdihydrogenphosphat NH₄H₂PO₄ zur Analyse (Fa. Fluka Chemie).

Lösungen:

Matrixmodifikator 1: 1 g Mg(NO₃)₂ wird in einen 100 ml PFA-Kolben eingewogen und mit H₂O bidemin. aufgefüllt. Diese Lösung wird 1:20 verdünnt verwendet.

Matrixmodifikator 2: 1 g NH₄H₂PO₄ wird in einen 100 ml PFA-Kolben eingewogen und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l

Cu, Pb: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung SM 1 In einen 100 ml PFA-Kolben werden 50 µl Cd-, 300 µl Cu- und 1500 µl Pb-Stammlösung gegeben, mit 3 ml HNO₃ suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 500 µg/l Cd, 3000 µg/l Cu, 15000 µg/l Pb.

Von dieser Lösung wird 1 ml in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃ versetzt, und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 5 µg/l Cd, 20 µg/l Cu, 150 µg/l Pb.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | AAS(G) | CdCdgesAAS8.1 | 3 |

Cd

Einzelbestimmung:

| <u>Standardreihe</u> | |
|------------------------|--------|
| | [µg/l] |
| Blank: | 0,0 |
| Std. 1: | 1,0 |
| Std. 2: | 2,0 |
| Std. 3: | 3,0 |
| Std. 4: | 4,0 |
| Std. 5: | 5,0 |
| Rekalibrationsstandard | 4,0 |

Mehrelementbestimmung:

| | Cd [µg/l] | Cu [µg/l] | Pb [µg/l] |
|--------|--------------|--------------|--------------|
| Blank: | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| S1: | 1,0 | 6,0 | 30,0 |
| S2: | 2,0 | 12,0 | 60,0 |
| S3: | 3,0 | 18,0 | 90,0 |
| S4: | 4,0 | 24,0 | 120,0 |
| S5: | 5,0 | 30,0 | 150,0 |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K30 (QC 1) | 2,5 µg/l Cd |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (G) 2.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode CdCdgesAAS8.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Alle Proben werden **zweimal** (in unabhängigen Läufen) gemessen. Weichen die Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen mehr als **10 %** voneinander ab, so wird eine dritte Messung durchgeführt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Rekalibration; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| | | | | | |
|---------------|----------------|--------------|----------------------------|----------------------|--------------|
| Anhang | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
| 1 | für Cd | Cdges | AAS(G) ZEE nit 600s | CdCdgesAAS8.1 | 2 |

Geräteparameter AAS(FI) Analytic Jena ZEE nit 600s

Cd

Spektrometer

| | | | |
|------------------|--------------|------------------|--------|
| Linie | 228,8 | Spalt | 0.8 nm |
| Lampen-Typ | HKL | Lampenstrom | 3.0 mA |
| Integrations-Art | Integralwert | Integr. Zeit | 4.8 s |
| PMT | 286.0 V | Feldmodus | 2-Feld |
| AZ-Zeit | 4.8 s | Peak-Glättung | 2/5 |
| Verzögerung | 0 s | | |
| Feldstärke (Max) | 0.8 T | Feldstärke (Med) | --- |

Ofen

| | | | |
|---------------------|------------------|------------|-------|
| Rohrform | Plattform | Heizzyklen | 0 |
| Lebensdauer | 0 | | |
| Clean: Temp. 2200°C | Heizrate 500°C/s | Halten | 6.0 s |

| Nr | Typ | Temp [°C] | Rate [°C/s] | Halten [s] | Zeit [s] | Gas | | Aktionen | |
|----|-------------|-----------|-------------|------------|----------|-------|---------|----------|---------------|
| | | | | | | Spülg | Zus.gas | AZ/s | Int/s Inj A/V |
| 1 | Trocknen | 80 | 20 | 15 | 18 | Max | Stopp | | |
| 2 | Trocknen | 90 | 20 | 15 | 15.5 | Max | Stopp | | |
| 3 | Trocknen | 100 | 20 | 15 | 15.5 | Max | Stopp | | |
| 4 | Pyrolyse | 500 | 500 | 20 | 20.8 | Max | Stopp | | |
| 5 | AZ* | 500 | 0 | 6 | 6 | Stopp | Stopp | 0 | 5.7 |
| 6 | Atomisieren | 1400 | 1500 | 4 | 4.6 | Stopp | Stopp | | |
| 7 | Ausheizen | 2300 | 1000 | 3 | 3.9 | Max | Stopp | | |

Probengeber

| | | | |
|-----------------|---|--------------------|------------------|
| Probengeber | MPE 60 | Teller-Typ | 89 Positionen |
| Arbeitsweise | kontinuierlich | Spülen | nach jeder Probe |
| Spülzyklen | 1 | Injekt. Volumen | 20 µl |
| | | Ablagetiefe | -1.4 mm |
| Geschwindigkeit | 1 | Verdünnungs-Meth. | im Mischgefäß |
| Verdünnung | automat. Verdünnung | | |
| Vor Verdünnung | keine Wiederholung | | |
| Modifikator 1 | 3 µl MgNO ₃ 0,05 % | | |
| Modifikator 2 | 3 µl NH ₄ H ₂ PO ₄ 1 % | | |
| Modifikator 3 | --- | thermische Vorbeh. | aus |

| | | | | | |
|---------------|----------------|-------------|--------------|----------------------------|----------------------|
| Anhang | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
| 1 | für | Cd | Cdges | AAS(G) ZEE nit 600s | CdCdgesAAS8.1 |
| | | | | | 2 |

QC-Parameter

| | | | |
|---------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| QC-Art | Konz.-Kontrolle | | -- |
| QC Kontrollpr.1 | K30 | QC Kontrollpr.2 | -- |
| Konz. | 2.5000 µg/L | Konz. | -- |
| Fehlergrenze | ± 5 % | Fehlergrenze | -- |
| Messwiederh. | aus | Reaktion | Rekalib.+Fortsetz. |
| QC-Std. 1 Nr. | -- | QC-Std. 1 Nr. | -- |
| QC-Std. 1 Grenze | -- | QC-Std. 1 Grenze | -- |
| Reakt. QC-Std | -- | Erwart. Blindw. Ex | |
| Erwart. Blindw. Ex. | 0.0100 ± 0.0100 | Reaktion | Marke + Fortsetz. |
| QC Präzision | aus | | |
| | | Reaktion | aus |
| QC Graphitrohr | aus | QC Rekal.-Faktor | aus |

Cd

Kalibrations-Bedingungen

| | | | |
|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------|
| Kalib.Verfahren | Standard-Kalibr. | Kalib.-Einheit | µg/l |
| Anzahl Std. | 5 | Umrechnungs-Fak. | 1000 |
| Art d. Ref.-Proben | -- | Herstellung Std. | durch Verdünnen |
| | | Blindwertkorr. | --- |
| | | Rekalibrier-Std. Nr. | 4 |
| Ausgabe-Einheit | µg/L | Umrechnungs-Fak. | 1000 |
| Kalib.Statistik | Mittelwert | Messzyklen | 2 |
| | | Leerzyklen | 0 |
| Stammlösung 1 | 5.000 µg/L | Stammlösung 2 | -- |
| Stammlösung 3 | -- | Stammlösung 4 | -- |
| Typ d. Kal. Kurve | nichtlinear | Achsenabschnitt | berechnen |
| Wichtung | aus | Grubbs-Stat. | --- |
| Prüf. d. Kal.Kurve | 1 x neu vermessen | | |

Proben-Statistik

| | | | |
|--------------|------|------------|---|
| Stat.Art | aus | Messzyklen | 1 |
| Sign.Niveau | 95 % | Leerzyklen | 0 |
| Grubbs-Stat. | --- | | |

| Anhang | | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|--------|-----|---------|-------|---------------------|---------------|-------|
| 1 | für | Cd | Cdges | AAS(G) ZEE nit 600s | CdCdgesAAS8.1 | 2 |

Cd

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP2.3 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.07.2000

C A D M I U M

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--------------------------------------|----|------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1; DAN2.2 | | 0,32 | 30 |

geeignet für:

| | |
|---------|----------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | DAN2.2 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D9.1.4.3 / D9.1.6.4 |
| HFA-Code | D;4;2;3;1;9;2 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel und ein Ultraschall-Zerstäuber (USN) eingesetzt. Dadurch wird der Plasmafackel eine wesentlich höhere Aerosolkonzentration zugeführt, was zu einer 5-10-fach höheren Signalintensität führt.

Störungen:

Das Element As stört durch Linienüberlagerung bei hoher Konzentration, die Elemente Co und Cu stören durch einen ansteigenden Untergrund und die Elemente Fe und Mn durch einen strukturierten Untergrund. In der Korrekturvariante a (hohe As-, Fe- und Mn-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelement-Korrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für As, Fe und Mn und durch geeignete Lage zweier Untergrundmesspunkte für Cu und Co behoben. In der Korrekturvariante b (hohe Fe-, Cu- und Co-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für Cu, Co und Fe behoben. Werden bei dieser Variante die im Anhang 1 genannten Konzentrationen der Störelemente As und Mn überschritten, so sind die gemessenen Cd-Gehalte falsch. (siehe Anhang 1)
Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrund-

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S6.3: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP2.3 | 2 |

Cd

korrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen bei der Verwendung eines USN werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Probengeber TJA 300 (umgebaut auf 2 Racks mit je 48 Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt))
 mit Staub-Abdeckhaube
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT⁺ der Fa. Cetac
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Yttrium (Y) Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5 % HNO₃

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Yttrium/Cäsium-Lösung: 0,63 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 2 ml Yttrium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cd
 1 ml davon wird in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃, 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l
 Co, Cr, Cu, Ni: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 1 ml davon wird jeweils in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l
 Al, As, Mg, Mn, Pb, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, S, Ti: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung ICPUT5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,5 ml Cd, 0,5 ml Cr, 2,5 ml Co, 2,5 ml Cu, 2,5 ml Ni und 2,5 ml As der 0,01 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben; dazu kommen 0,05 ml Pb, 0,125 ml Zn, 0,5 ml Al, 0,5 ml Fe, 0,5 ml Mg und 0,625 ml Mn der 1g/l enthaltenden Stamm-

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP2.3 | 3 |

lösungen. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

=> 20 µg/l Cd, 20 µg/l Cr, 100 µg/l Co, 100 µg/l Cu, 100 µg/l Ni, 100 µg/l As, 200 µg/l Pb, 500 µg/l Zn, 2 mg/l Al, 2 mg/l Fe, 2 mg/l Mg und 2,5 mg/l Mn.

Standardlösung ICPUT8: In einen 250 ml-Flaskolben werden 0,5 ml Mg-, 0,5 ml P-, 0,5 ml S-, 1 ml Al-, 1 ml Fe-, 1 ml Mn- 1 ml Ti- und 2 ml Ca- der 5g/l enthaltenden AAS-Standardlösung gegeben, mit HNO₃, 65 %, p.a versetzt und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

=> 20 mg/l Al, 40 mg/l Ca, 20 mg/l Fe, 10 mg/l Mg, 20 mg/l Mn, 10 mg/l P, 10 mg/l S und 20 mg/l Ti.

Cd

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S6.3), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard ICPUT8 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Cd.)

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank: | 0,0 µg/l Cd |
| ICPUT5: | 20,0 µg/l Cd |
| ICPUT8: | 0,0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K21 | 4,0 µg/l Cd |

| | | |
|--|---|--|
| <u>Methode:</u> | ANULUT GBLUT EXTUT DANUT | ANULUT GBLUT EXTUT DANUT |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u> | Cd228 (a) 228,802 BG - OMG Blank ICPUT5 ICPUT8 | Cd229 (b) 228,802 BG - OMG Blank ICPUT5 ICPUT8 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +11/-11 Interelement- Korrektur bei As, Fe, Mn | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> -11 Interelement- Korrektur bei Co, Cu, Fe |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP2.3 | 4 |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S6.3 zusammengestellt. Dabei wird Cd gleichzeitig mit 2 unterschiedlichen Korrekturvarianten gemessen (siehe Anhang 1).

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Y als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Yttrium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Als Probengefäße für den umgebauten Probengeber TJA 300 werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Bodenextrakte werden mit 600 µl HNO₃ konz. pro 20 ml Probe versetzt.

Schwermetallwasserproben (versetzt mit 1 ml HNO₃ konz. pro 100 ml Probe) werden mit 400 µl HNO₃ konz. pro 20 ml Probe versetzt.

Salpetersaure Druckaufschlußlösungen (DANUT) werden ohne Zusatz direkt aus den Probengefäßen gemessen.

Achtung: Bei Bodenextrakten und Schwermetallwasserproben müssen beim Erstellen der Autosampler-Table (siehe Gerätekurzanleitung ICP2.1) folgende Verdünnungsfaktoren eingegeben werden:

| <u>Probelösung</u> | <u>Faktor</u> |
|--------------------|---------------|
| Bodenextrakte | 1,03 |
| SM-Wasserproben | 1,02 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|---------------------------|----------------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K21; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser SM1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 10 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Je nach Art der Interelementstörungen wird die Korrekturvariante a oder b ausgewertet. Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (a):

| <u>Stör- ele- ment</u> | <u>Spek- trum</u> (Abb.) | <u>Korrekturen:</u> | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|
| | | Interelementkorrektur | | | Untergrund- korrektur | | Keine Korrektur |
| | | Faktor- ermittlung (Abb.) | Korrektur- faktor 1 | Korrektur- faktor 2 | Unter- grund- punkte | Störung ab (ppm): | Störung ab (ppm) |
| As** | 1 | 2 | -0,0159* | - | | | |
| Fe | 3 | 4 | 0,0033* | - | | | |
| Mn | 5 | 6 | -0,0041* | - | | | |
| Co | 7 | | | | -11/+11 | 1 | |
| Cu | 9 | | | | -11/+11 | 10 | |

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

** Die Interelementkorrektur für As muss erfolgen, weil die As-Linie die Messung beim Untergrundkorrekturpunkt bei +11, der für die Korrektur der Cu-, Co- und Fe-Störungen nötig ist, stört.

Tabelle 1b:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (b):

| <u>Stör- ele- ment</u> | <u>Spek- trum (Abb.)</u> | <u>Korrekturen:</u> | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------|
| | | <u>Interelementkorrektur</u> | | | <u>Untergrund- korrektur</u> | | <u>Keine Korrektur</u> |
| | | Faktor- ermittlung (Abb.) | Korrektur- faktor 1 | Korrektur- faktor 2 | Unter- grund- punkte | Störung ab (ppm): | Störung ab (ppm) |
| Co | 7 | 8 | -0,0004* | - | | | |
| Cu | 9 | 10 | -0,0007* | - | | | |
| Fe | 11 | 12 | -0,0133* | - | | | |
| As | 1 | | | | | | 1 |
| Mn | 5 | | | | | | 150 |

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

Abb. 1: As (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

Abb. 2: IEC-Faktorermittlung

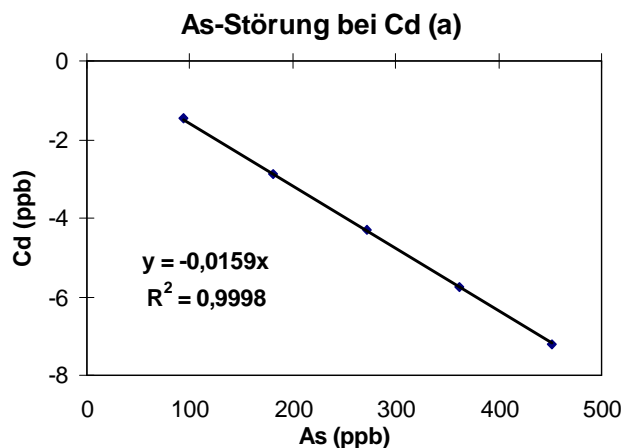
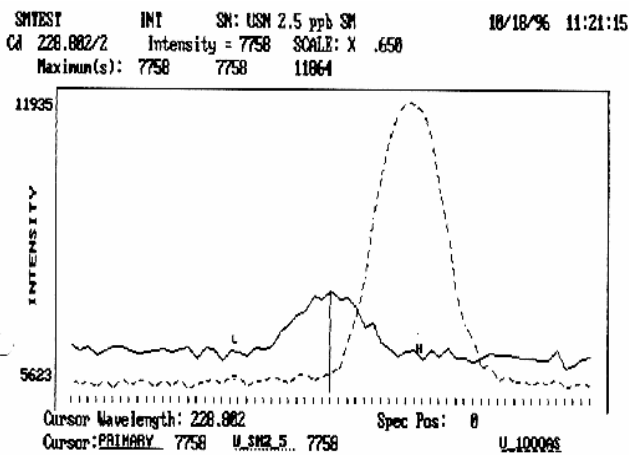


Abb. 3: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

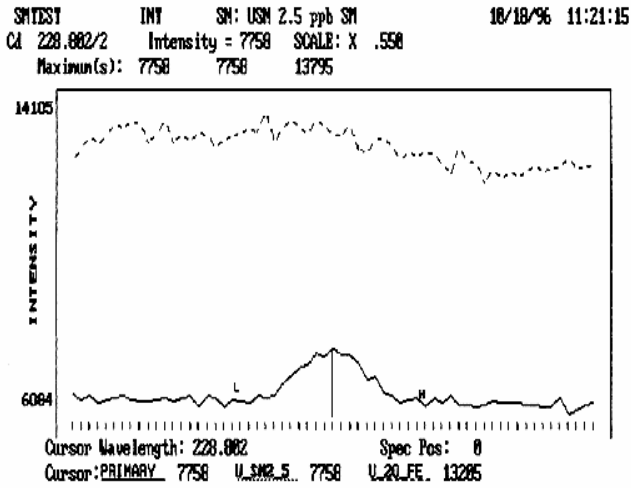


Abb. 4: IEC-Faktorermittlung

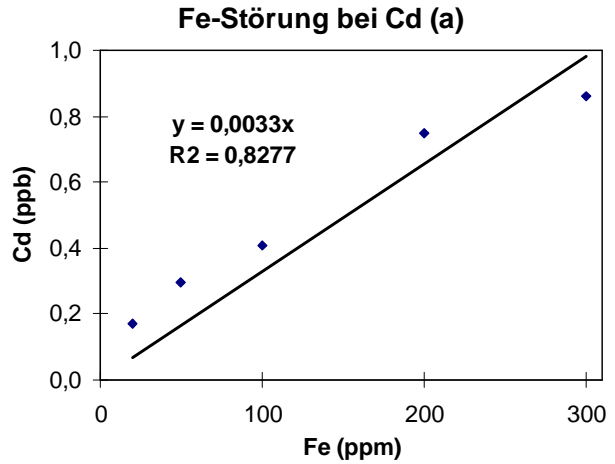


Abb. 5: Mn (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

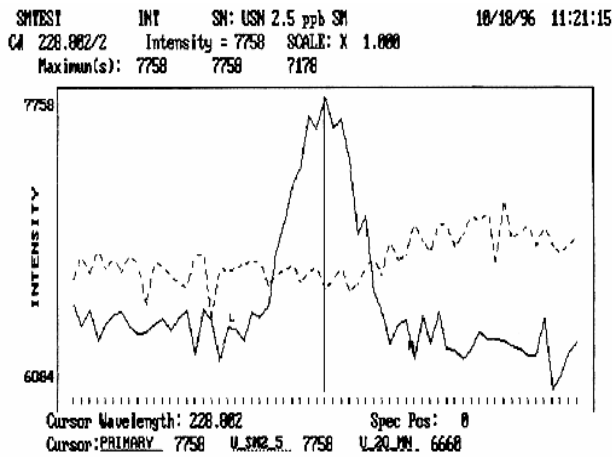


Abb. 6: IEC-Faktorermittlung

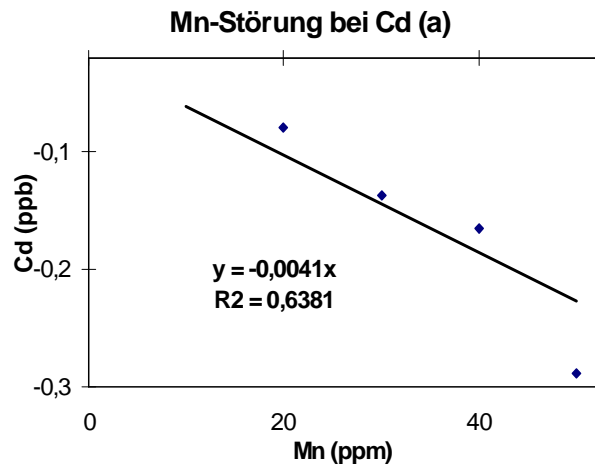


Abb. 7: Co (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

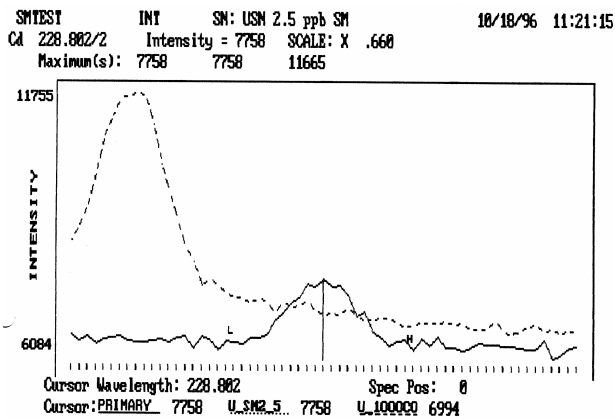


Abb. 8: IEC-Faktorermittlung

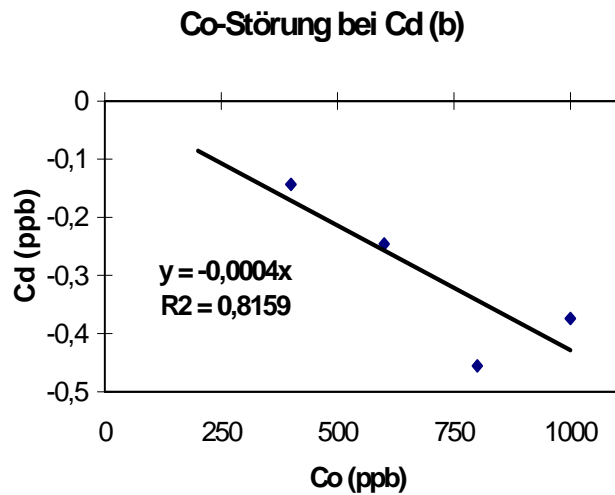


Abb. 9: Cu (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

Abb. 10: IEC-Faktorermittlung

SMTEST INT SN: USN 2.5 ppb SM 18/18/96 11:21:15
 Cd 228.882/2 Intensity = 7758 SCALE: X .778
 Maximum(s): 7758 7758 9878

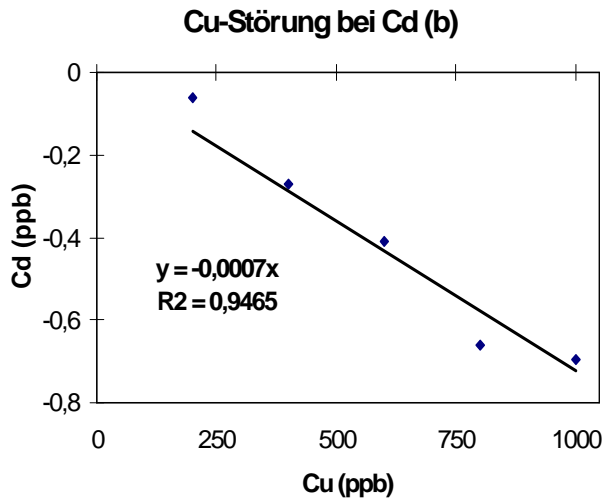
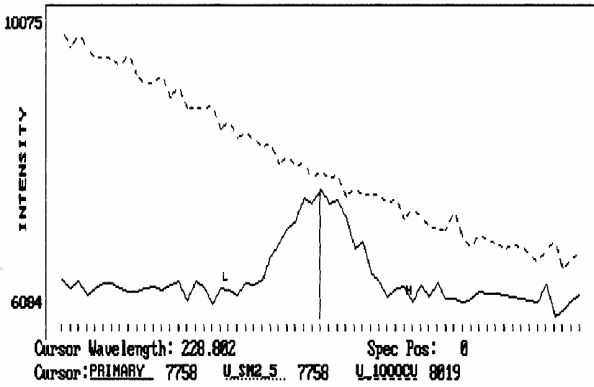
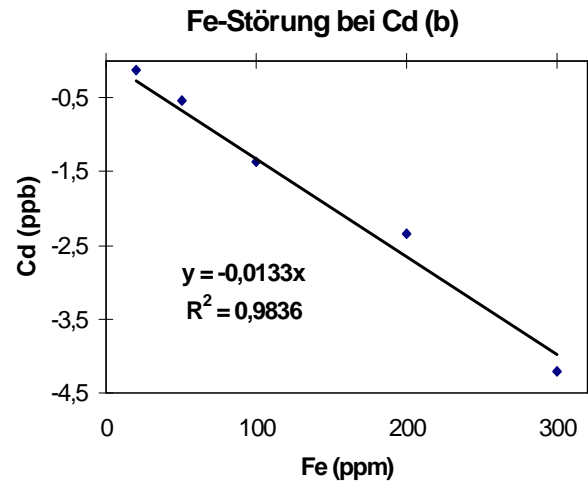
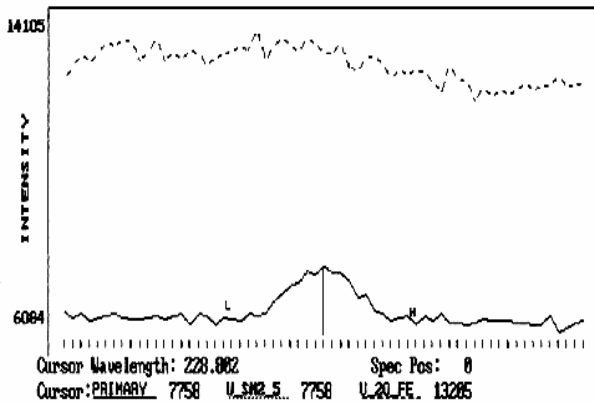


Abb. 11: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

Abb. 12: IEC-Faktorermittlung

SMTEST INT SN: USN 2.5 ppb SM 18/18/96 11:21:15
 Cd 228.882/2 Intensity = 7758 SCALE: X .558
 Maximum(s): 7758 7758 13795



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP3.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.07.2000

CADMIUM

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--------------------------|------|------|-----|
| DANF1.1, DAN2.2, OAKW1.1 | 0,20 | 0,61 | 75 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------------------------|
| Boden | OAKW1.1, DANF1.1 |
| Humus | OAKW1.1, DANF1.1, DAN2.2 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D9.1.6.4 |
| HFA-Code | D;4;2;3;1;9;2 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel und ein Ultraschall-Zerstäuber (USN) eingesetzt. Dadurch wird der Plasmafackel eine wesentlich höhere Aerosolkonzentration zugeführt, was zu einer 5-10-fach höheren Signalintensität führt.

Störungen:

Das Element As stört durch Linienüberlagerung bei hoher Konzentration, die Elemente Co und Cu stören durch einen ansteigenden Untergrund und die Elemente Fe und Mn durch einen strukturierten Untergrund. In der Korrekturvariante a (hohe As-, Fe- und Mn-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für As, Fe und Mn und durch geeignete Lage zweier Untergrundmesspunkte für Cu und Co behoben. In der Korrekturvariante b (hohe Fe-, Cu- und Co-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für Cu, Co und Fe behoben. Werden bei dieser Variante die im Anhang 1 genannten Konzentrationen der Störelemente As und Mn überschritten, so sind die gemessenen Cd-Gehalte falsch. (siehe Anhang 1)

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S10.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP3.2 | 2 |

Cd

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen bei der Verwendung eines USN werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Probengeber TJA 300 (umgebaut auf 2 Racks mit je 48 Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt))
 mit Staub-Abdeckhaube
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT⁺ der Fa. Cetac
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Yttrium (Y) Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5 % HNO₃

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Yttrium/Cäsium-Lösung: 0,63 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 50 ml Yttrium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l
 1 ml davon wird in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l Cd

Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe,
 Mn, Ni, Pb, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P,
 S, Ti: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GAUT5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1,25 ml der 0,01 g/l enthaltenden Cd Stammlösung, 0,05 ml Co-, jeweils 0,125 ml Cr-, Cu- und Ni-, jeweils 0,75 ml Pb- und Zn-, sowie jeweils 2,5 ml Mn-, Fe- und Ba- der 1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP3.2 | 3 |

g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

⇒ 50 µg/l Cd, 200 µg/l Co, 500 µg/l Cr, 500 µg/l Cu, 500 µg/l Ni, 3000 µg/l Pb, 3000 µg/l Zn, 10 mg/l Ba, 10 mg/l Fe, 10 mg/l Mn.

Cd

Standardlösung HUGAKWUT7: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml Al-, Ca- und Fe-, jeweils 1 ml Mg-, Mn- und Ti-, 0,25 ml P- und 0,5 ml S- der 5 g/l enthaltenden AAS-Standardlösung gegeben. Dazu kommen 0,125 ml der 1g/l enthaltenden As-Stammlösung. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

⇒ 50 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 50 mg/l Fe, 20 mg/l Mg, 20 mg/l Mn, 5 mg/l P, 10 mg/l S, 20 mg/l Ti und 0,5 mg/l As.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S10.2), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard HUGAKWUT7 wird für die Mehrelementbestimmung benötigt. Er enthält kein Cd):

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 µg/l Cd |
| GAUT5 | 50,0 µg/l Cd |
| HUGAKWUT7 | 0,0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K22 | 10,0 µg/l Cd |

| <u>Methode:</u> | KWUT GAUT DANHUT | KWUT GAUT DANHUT |
|---------------------|--|--|
| Linie: | Cd (a) | Cd (b) |
| Wellenlänge: | 228,802 | 228,802 |
| Messbereich [µg/l]: | BG - OMG | BG - OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank GAUT5 HUGAKWUT7 | Blank GAUT5 HUGAKWUT7 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +11/-11 <u>Interelement-</u> <u>korrektur</u> bei As, Mn, Fe | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> -11 <u>Interelement-</u> <u>korrektur</u> bei Co, Cu, Fe |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP3.2 | 4 |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S10.2 zusammengestellt. Dabei wird Cd gleichzeitig mit 2 unterschiedlichen Korrekturvarianten gemessen (siehe Anhang 1).

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Y als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Yttrium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert, entlüftet und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Als Probengefäße für den umgebauten Probengeber TJA 300 werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Königswasseraufschlußlösungen (KWUT) von Bodenaufschlüssen werden mit einem Dilutor 1:10 verdünnt und anschließend mit einer Multipette 225 µl HNO₃ konz. zugesetzt.

Königswasseraufschlußlösungen (KWUT) von Humus-Aufschlüssen werden mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Gesamtaufschlußlösungen (GAUT) von Bodenaufschlüssen werden mit 2 %iger HNO₃ 1:2 verdünnt.

Achtung: Bei KW-Boden- und Humus-, sowie GA-Bodenaufschlüssen müssen beim Erstellen der Autosampler-Table (siehe Gerätekurzanleitung ICP2.1) folgende Verdünnungsfaktoren eingegeben werden:

| Probelösung | Faktor |
|---------------|--------|
| KW-Lsg. Boden | 10,15 |
| KW-Lsg. Humus | 5,00 |
| GA-Lsg. Boden | 2,00 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K22; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardaufschlußlösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim)/USN | CdCdgesICP3.2 | 5 |

Auswertung/Datendokumentation:

Je nach Art der Interelementstörungen wird die Korrekturvariante a oder b ausgewertet. Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

Cd

Linienstörungen und ihre Korrektur

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (a):

| <u>Stör- ele- ment</u> | <u>Spek- trum</u> (Abb.) | <u>Korrekturen:</u> | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|
| | | Interelementkorrektur | | | Untergrund- korrektur | | Keine Korrektur |
| | | Faktor- Ermittlung (Abb.) | Korrektur- faktor 1 | Korrektur- faktor 2 | Unter- grund- punkte | Störung ab (ppm): | Störung ab (ppm) |
| As** | 1 | 2 | -0,0159* | - | | | |
| Fe | 3 | 4 | 0,0033* | - | | | |
| Mn | 5 | 6 | -0,0041* | - | | | |
| Co | 7 | | | | -11/+11 | 1 | |
| Cu | 9 | | | | -11/+11 | 10 | |

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

** Die Interelementkorrektur für As muß erfolgen, weil die As-Linie die Messung beim Untergrundkorrekturpunkt bei +11, der für die Korrektur der Cu-, Co- und Fe-Störungen nötig ist, stört.

Tabelle 1b:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (b):

| <u>Stör- ele- ment</u> | <u>Spek- trum (Abb.)</u> | <u>Korrekturen:</u> | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------|
| | | <u>Interelementkorrektur</u> | | | <u>Untergrund- korrektur</u> | | <u>Keine Korrektur</u> |
| | | Faktor- Ermittlung (Abb.) | Korrektur- faktor 1 | Korrektur- faktor 2 | Unter- grund- punkte | Störung ab (ppm): | Störung ab (ppm) |
| Co | 7 | 8 | -0,0004* | - | | | |
| Cu | 9 | 10 | -0,0007* | - | | | |
| Fe | 11 | 12 | -0,0133* | - | | | |
| As | 1 | | | | | | 1 |
| Mn | 5 | | | | | | 150 |

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert

Abb. 1: As (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

Abb. 2: IEC-Faktorenermittlung

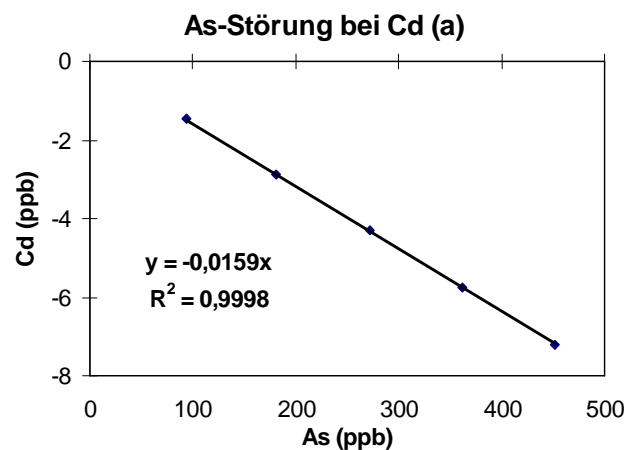
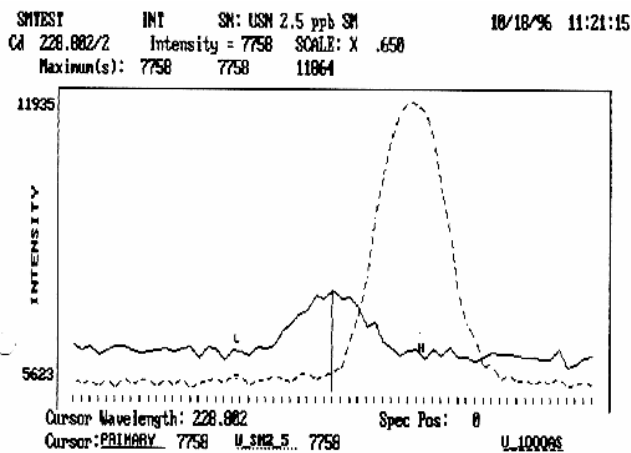


Abb. 3: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

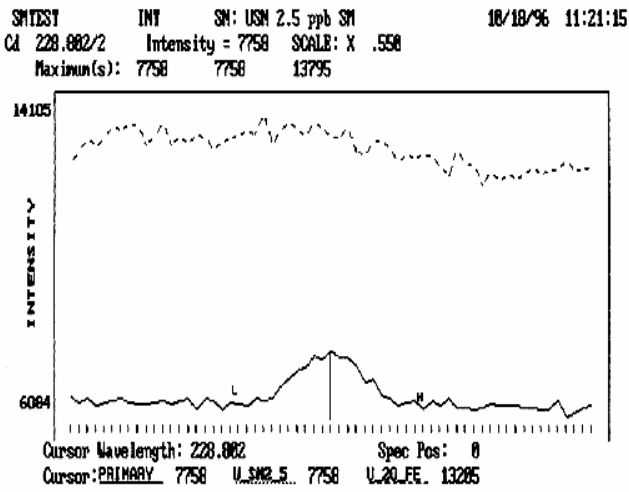


Abb. 4: IEC-Faktorenermittlung

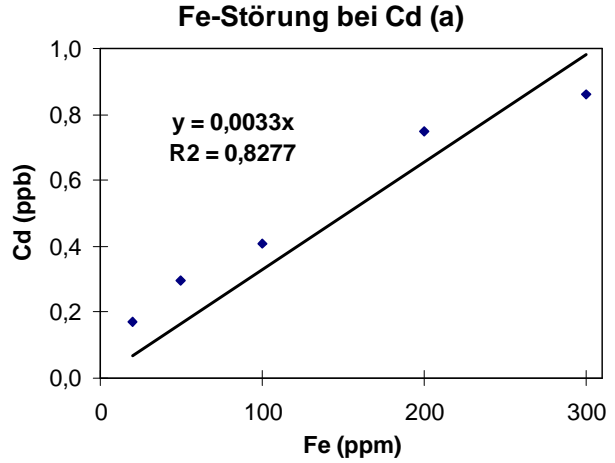


Abb. 5: Mn (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

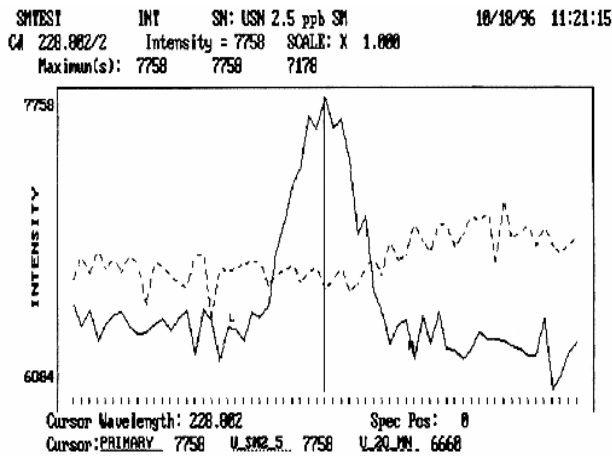


Abb. 6: IEC-Faktorenermittlung

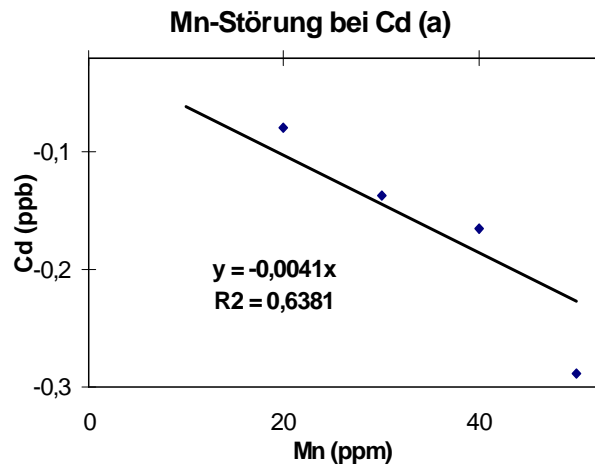


Abb. 7: Co (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

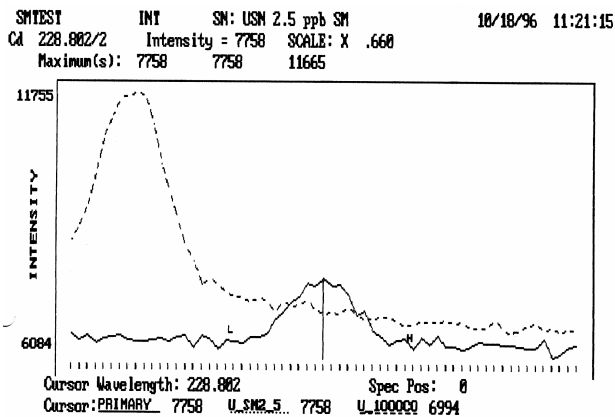


Abb. 8: IEC-Faktorenermittlung

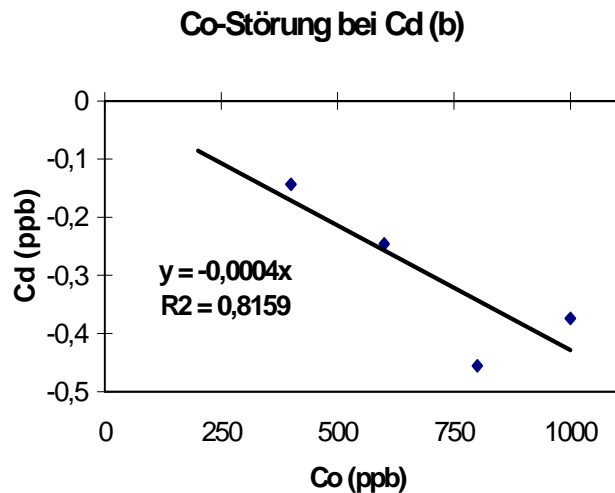


Abb. 9: Cu (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

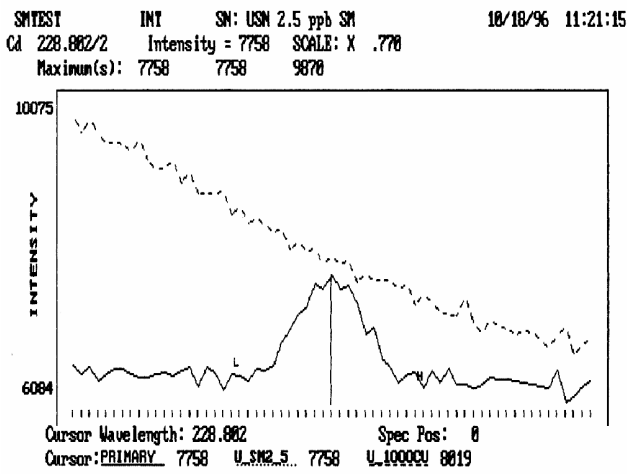


Abb. 10: IEC-Faktorermittlung

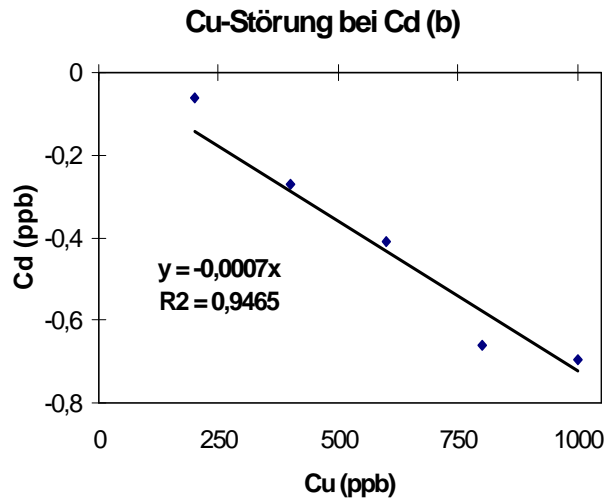


Abb. 11: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

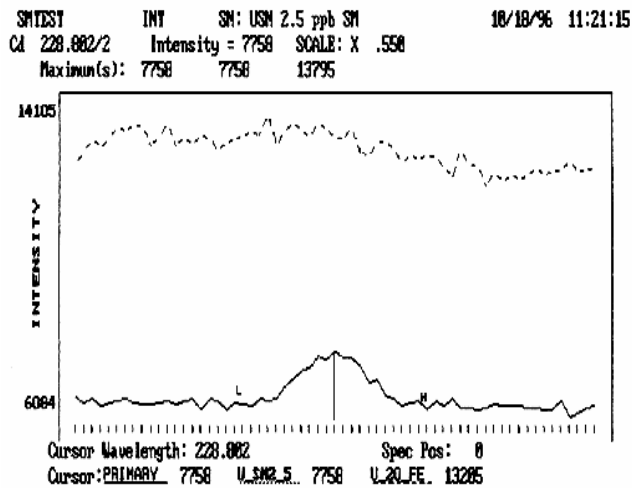
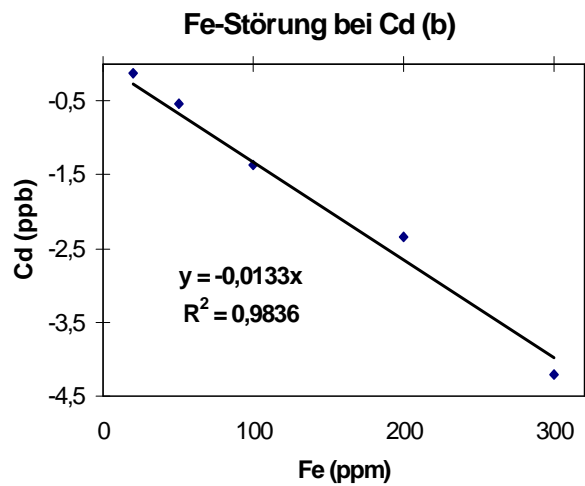


Abb. 12: IEC-Faktorermittlung



Anhang Nr.

1

für

Cd

Cdges

ICP(sim)/USN

CdCdgesICP3.2

Cd

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2001

CADMIUM

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-----|----|------|
| EXTEDTA1.1 | 2,3 | 7 | 1500 |

geeignet für:

| | |
|---------|------------|
| Boden | EXTEDTA1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | --- |
| HFA-Code | D;4;2;2;-1;9;2 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel eingesetzt, was zu einer 2-5-fach höheren Signalintensität führt (günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis).

Störungen:

Das Element As stört durch Linienüberlagerung, das Element Fe durch einen strukturierten Untergrund. Diese Störungen werden durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren behoben.

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Das Element Fe wird mit einem 20 ppm Fe enthaltenden Standard geeicht. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit der Messung für Fe im Bereich oberhalb 200 ppm ist wegen des niedrigen IEC-Faktors zu vernachlässigen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S12.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP4.1 | 2 |

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Jarrell Ash
 Probengeber TJA 300 (umgebaut auf 2 Racks mit je 48 Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt))
 mit Staub-Abdeckhaube
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)

Lösungen:

0,1m EDTA-Lösung: In einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle Titriplex III gegeben und mit H₂O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 As, Ba, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe, Ti: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung EDTA1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden jeweils 0,25 ml Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni-, 0,5 ml Zn- sowie 2,5 ml Pb- der 1 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben und mit 0,1 molarer EDTA-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.

=>1000 µg/l Cd, 1000 µg/l Co, 1000 µg/l Cr, 1000 µg/l Cu, 1000 µg/l Ni, 10 000 µg/l Pb, 2000 µg/l Zn.

Standardlösung EDTA2: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 1 ml Al-, Fe- und Ti der 5 g/l enthaltenden AAS-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,1 ml As und 0,5 ml Ba der 1g/l enthaltenden Stammlösungen. Es wird mit 0,1 molarer EDTA-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.

=> 20 mg/l Al, 20 mg/l Fe, 20 mg/l Ti, 2 mg/l Ba, 400 µg/l As.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP4.1 | 3 |

Cd

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S12.1), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard EDTA2 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Cd):

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank: | 0 µg/l Cd |
| EDTA1: | 1000 µg/l Cd |
| EDTA2: | 0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K23 | 100 µg/l Cd |

| | |
|---------------------|--|
| <u>Methode:</u> | EDTA |
| Linie: | Cd228 |
| Wellenlänge: | 228,802 |
| Messbereich [µg/l]: | BG-OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank EDTA1 EDTA2 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +11/-11 Interelement- Korrektur bei As, Fe |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S12.1 zusammengestellt. Als Probengefäße für den umgebauten Probengeber TJA 300 werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K23; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP4.1 | 4 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

Cd

Linienstörungen und ihre Korrektur

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung Cd –Messung:

| Stör- ele- ment | Spek- trum (Abb.) | Korrekturen: | | | | | |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|
| | | Interelementkorrektur | | | Untergrundkorrektur | | Keine Korrektur |
| | | Faktor- Ermittlung (Abb.) | Korrektur- faktor 1 | Korrektur- faktor 2 | Unter- grund- punkte | Störung ab (ppm): | Störung ab (ppm) |
| As** | 1 | 2* | -0,0209 | - | | | |
| Fe | 3 | 4 | 0,01 | - | | | |

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

** Die Interelementkorrektur für As muss erfolgen, weil die As-Linie die Messung beim Untergrundkorrekturpunkt bei +11, der für die Korrektur der Fe-Störung nötig ist, stört.

Abb. 1: As (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

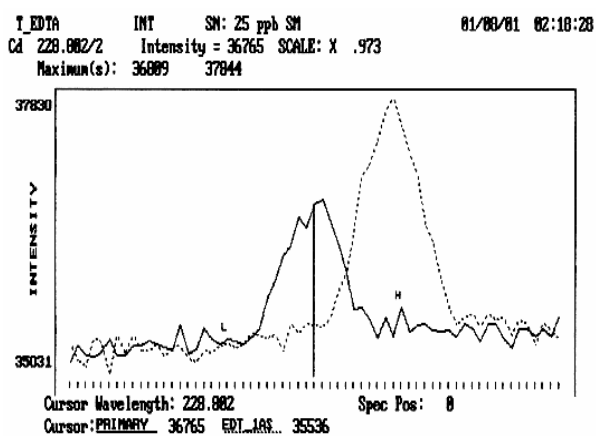


Abb. 2: IEC-Faktorenermittlung

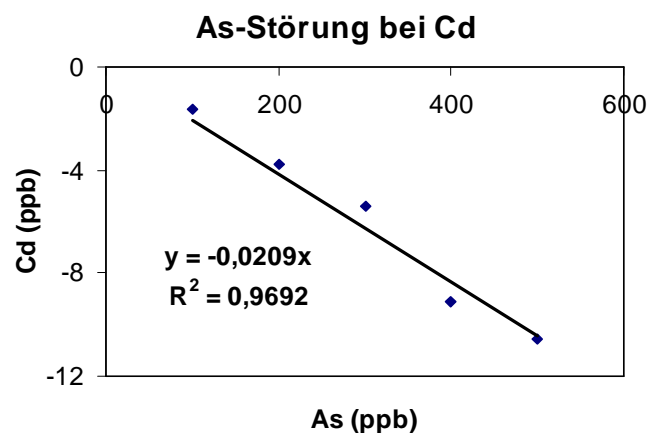
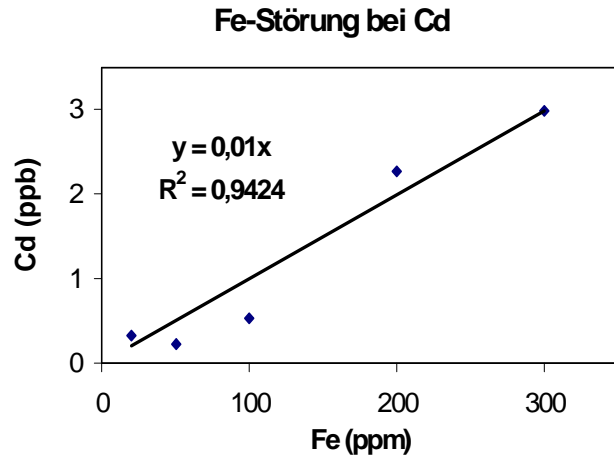
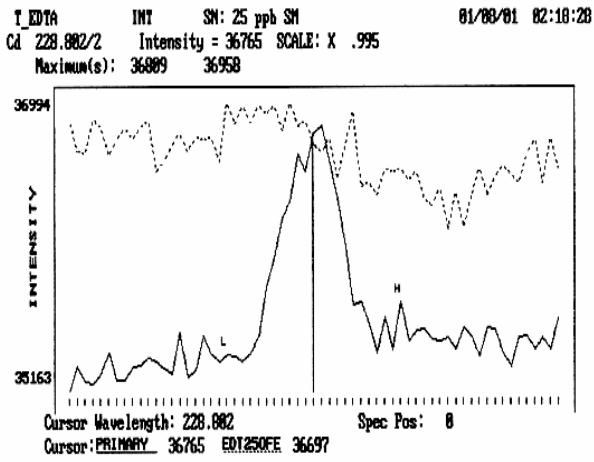


Abb. 3: Fe (250 ppm) Störung bei Cd (25 ppb)

Abb. 4: IEC-Faktorermittlung



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP8.1 | 3 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 10.03.2003

C A D M I U M

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|-------------------------------------|------|------|------|
| DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,54 | 1,83 | 1500 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------------|
| Boden | DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D9.1.6.4 |
| HFA-Code | D;4;1;2;2;1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Das Element Fe stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Inter-elementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrix-Störungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP8.1 | 4 |

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
Rechner mit Software Teva
Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
Multipette der Fa. Eppendorf
Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cd
Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn,
Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l
Al, Ca, Ba, Co, Cr, Cu, Fe,
Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Al- und Mg-, 0,25 ml der Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni- sowie 0,5 ml der Zn-ICP-Stammlösungen, sowie je 1 ml der Na-, P- und S - AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 20 ppm Na, P und S, 10 ppm Al und Mg, je 1000 ppb Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 2000 ppb Zn.
Standardlösung A2SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Ca- und Fe-, je 1 ml der Mn- und Ba- und 0,5 ml der Pb - ICP-Stammlösungen, sowie 0,5 ml der 5 g/l K- AAS-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP8.1 | 5 |

Cd

Standardlösung A3SM: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg- und 1 ml der Mn - AAS-Stammlösungen, sowie 2,5 ml der 1 g/l Ti- ICP-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg 20 ppm Mn, 10 ppm Ti.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 µg/l Cd |
| A1SM | 1000 µg/l Cd |
| A2SM | 0,0 µg/l Cd |
| A3SM | 0,0 µg/l Cd |
| A4 | 0,0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|-------------|
| K24 | 100 µg/l Cd |

| | |
|--|---|
| <u>Methode:</u> | DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u> | Cd 214.438 BG – 1500 Blank A1SM |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|---------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP8.1 | 6 |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.2 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenezuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bei der Cd-Messung:

| <u>Stör- ele- ment</u> | <u>Spek- trum (Abb.)</u> | <u>Korrekturen:</u> | | |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| | | Interelementkorrektur | | |
| | | Faktor- ermittlung (Abb.) | Korrektur- faktor 1 | Korrektur- faktor 2 |
| Fe | 1 | 2 | 0,0388 | -- |

Abb. 1: Fe (100 ppm)
Störung bei Cd214.438 (50 ppb)

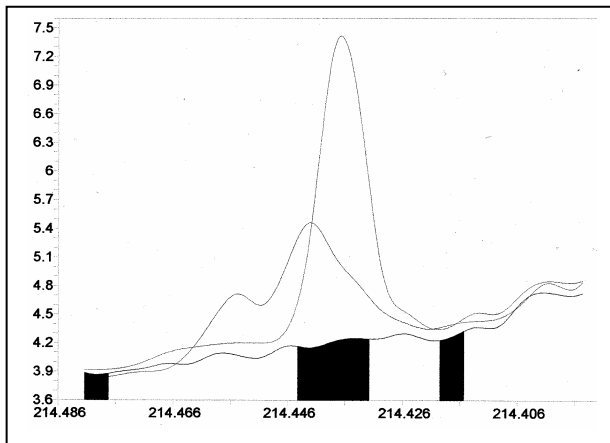
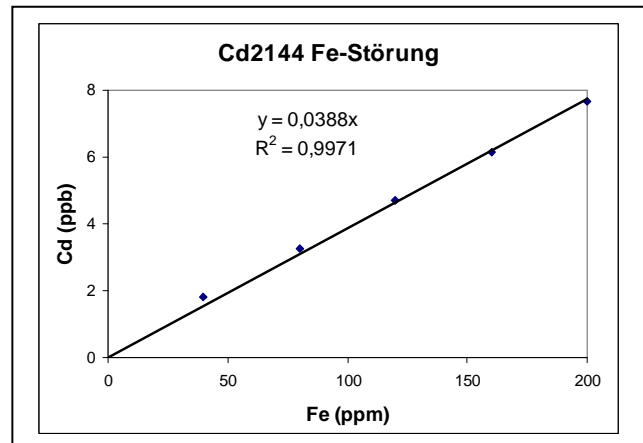


Abb. 2: IEC-Faktorermittlung



Anhang Nr.

1

für

Cd

Cdges

ICP(sim)

CdCdgesICP8.1

Cd

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP14.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.09.2006

C A D M I U M

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|------|------|-----|
| ANULL, DAN2.2 | 0,01 | 0,04 | 50 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | DAN2.2 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D1.1.4.2 |
| HFA-Code | D;4;2;3;1;-1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, werden eine axial gestellte Plasmafackel und ein Ultraschall-Zerstäuber eingesetzt. Dadurch wird der Plasmafackel eine wesentlich höhere Aerosolkonzentration zugeführt, was zu einem 5-10-fach höheren Messsignal führt.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Schwankungen in der Aerosolerzeugung werden durch Messung mit internem Standard beseitigt.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S18.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| Gerätekurzanleitung ICP4.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP-DV2.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP14.1 | 2 |

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT⁺ der Fa. Cetac
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec für Probengeber
 Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt)
 Rechner mit Software iTeva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
 1000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Y-Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5% HNO₃

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Yttrium/Cäsium-Lösung: 0,9 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 0,4 ml Yttrium-Standardlösung sowie 30 ml 65 % HNO₃ suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cd
 Cd: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cd
 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Ca, Ti: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung SM 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 50 µl der Cd-, Co-, Cr- und Ni-, 100 µl der Cu- und Pb- sowie 625 µl der Zn- Lösung B sowie 2,5 ml der 1 g/l enthaltenden Ca-ICP-Standardlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 ppb Cd, Co, Cr und Ni, 40 ppb Cu und Pb, 250 ppb Zn, 10 ppm Ca

Standardlösung IEC: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 1 ml der Al- und Ti -ICP-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 4 ppm Al und Ti

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP14.1 | 3 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S18.1), verwendet:

Cd

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 µg/l Cd |
| SM 1 | 20,0 µg/l Cd |
| IEC | 0,0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K25 | 20,0 µg/l Cd |

| | |
|---------------------|---|
| <u>Methode:</u> | ANULLSM DAN2.2 |
| Element: | Cd |
| Wellenlänge: | 214,438 |
| Messbereich [µg/l]: | BG – 50 |
| <u>Standards:</u> | Blank SM 1 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite 2 Pixelhöhe 1 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S18.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Y als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenezuführung die Yttrium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Wasserproben werden mit 400 µl HNO₃ 65 % suprapur pro 20 ml Probe versetzt. Als Verdünnungsfaktor wird in die zu erstellende Probengebertabelle 1,02 eingegeben (siehe Gerätekurzanleitung ICP4.1).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP14.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Cd

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K25; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser SM1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 10 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP15.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

C A D M I U M

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|------|------|-----|
| DAN2.2 | 0,05 | 0,16 | 50 |

geeignet für:

| | |
|---------|--------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | DAN2.2 |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D9.1.6.4 |
| HFA-Code | D;4;2;2;-1;1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axiale Plasmabetrachtung gewählt.

Störungen:

Das Element Eisen stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Anhang 2: Gerätevergleich AAS ZEEnit 600s / iCAP6500 Sammelanhang S19.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP15.1 | 2 |

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher, mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt
Rechner mit Software iTeva
Multipette der Fa. Eppendorf
250 ml und Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cd
Cd: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cd
Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti:
ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung DAN 1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,05 ml der Cd-, je 0,1 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie 0,25 ml der Cu- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,025 ml der Zn-, je 0,25 ml der Fe- und Mn- sowie 1 ml der Ca - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,05 ml der P-, je 0,25 ml der K- und S-, sowie je 1 ml der Al-, Mg- und Na - AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 20 µg/l Cd, 40 µg/l Co, Cr und Ni, 100 µg/l Cu und Zn, 1 mg/l Fe, Mn und P, 4 mg/l Ca, 5 mg/l K und S, 20 mg/l Al, Mg und Na.

Standardlösung DAN 2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,025 ml der Cd-, je 0,05 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie je 0,5 ml der Cu- und Pb -Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,075 ml der Zn-, je 0,1 ml der Al-, Fe- und Mg-, 0,25 ml der Ba-, sowie je 2,5 ml der Ca- und Mn- ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Na- und P- sowie 1,5 ml der K- AAS-

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP15.1 | 3 |

Cd

Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 10 µg/l Cd, 20 µg/l Co, Cr und Ni, 200 µg/l Cu und Pb, 300 µg/l Zn, 0,4 mg/l Al, Fe und Mg, 1 mg/l Ba, 5 mg/l Na und P, 10 mg/l Ca und Mn, 30 mg/l K.

Standardlösung DAN 3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,075 ml der Cd-, 0,15 ml der Cr- und Ni-, 0,2 ml der Co- und 0,75 ml der Cu -Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Ca-, 0,15 ml der Zn-, je 0,25 ml der Na- und Ti-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- und Mn - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,5 ml der P-, je 1 ml der K- und S-, sowie 1,5 ml der Mg- AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 30 µg/l Cd, 60 µg/l Cr und Ni, 80 µg/l Co, 300 µg/l Cu, 600 µg/l Zn, 0,4 mg/l Ca, 1 mg/l Na und Ti, 2 mg/l Al, Fe und Mn, 10 mg/l P, 20 mg/l K und S, 30 mg/l Mg.

Standardlösung DAN 4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,1 ml der Cd-, 0,15 ml der Co-, je 0,2 ml der Cr- und Ni-, sowie je 1 ml der Cu- und Pb-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Mn- 0,125 ml der K-, 0,25 ml der Zn-, sowie 1 ml der Fe- ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Al- und Mg-, je 1 ml der Ca- und P-, sowie 1,5 ml der Na-AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 40 µg/l Cd, 60 µg/l Co, 80 µg/l Cr und Ni, 400 µg/l Cu und Pb, 1000 µg/l Zn, 0,4 mg/l Mn, 0,5 mg/l K, 4 mg/l Fe, 10 mg/l Al und Mg, 20 mg/l Ca und P, 30 mg/l Na.

Standardlösung DAN 5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,5 ml der Mn-, sowie 1,5 ml der Fe- ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,25 ml der Al- und Mg-, je 0,5 ml der K-, Na- und S-, 0,75 ml der P-, sowie 2 ml der Ca-AAS-Standardlösungen .
=> 2 mg/l Mn, 5 mg/l Al und Mg, 6 mg/l Fe, 10 mg/l K, Na und S, 15 mg/l P, 40 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP15.1 | 4 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S19.1), verwendet:

Cd

| <u>Standards</u> | |
|------------------|--------------|
| Blank | 0,0 µg/l Cd |
| DAN 1 | 20,0 µg/l Cd |
| DAN 2 | 10,0 µg/l Cd |
| DAN 3 | 30,0 µg/l Cd |
| DAN 4 | 40,0 µg/l Cd |
| DAN 5 | 0,0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--------------|
| K26 | 10,0 µg/l Cd |

| | |
|----------------------------|---|
| <u>Methode:</u> | DAN2.2 |
| <u>Element:</u> | Cd |
| <u>Wellenlänge:</u> | 214.438 |
| <u>Plasmabeobachtung:</u> | axial |
| <u>Messbereich [µg/l]:</u> | BG – OMG |
| <u>Standards:</u> | Blank DAN 1 DAN 2 DAN 3 DAN 4 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP15.1 | 5 |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S19.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K26; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 4 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ: erlaubte Abweichung 10 % |

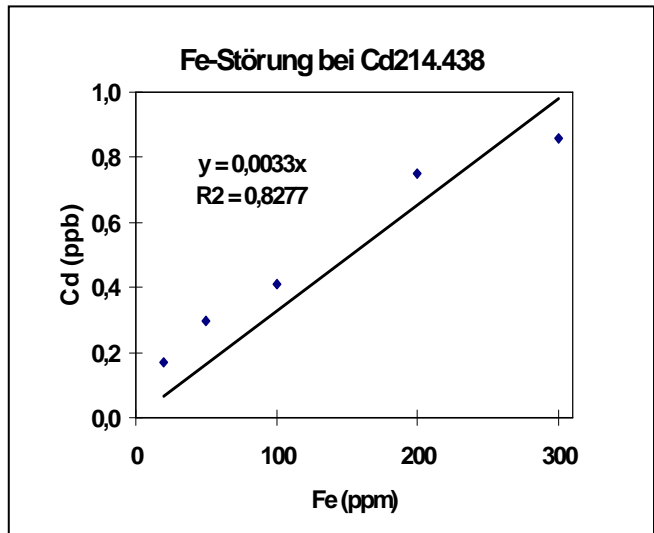
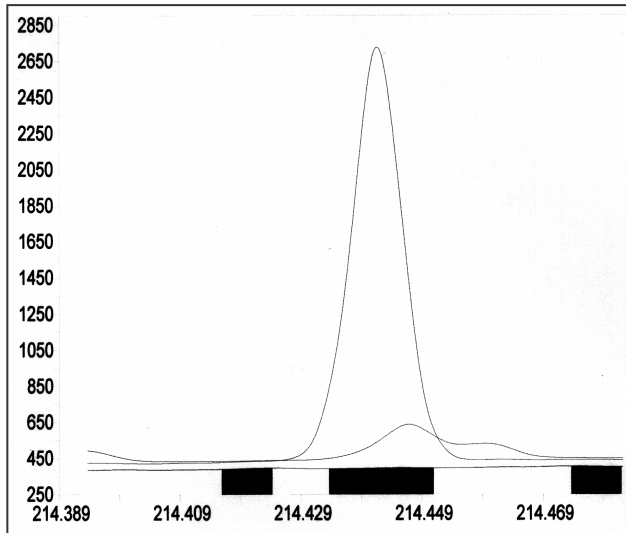
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörung und ihre Korrektur:

Fe (10 ppm) Störung bei Cd214.438 (5 ppb)

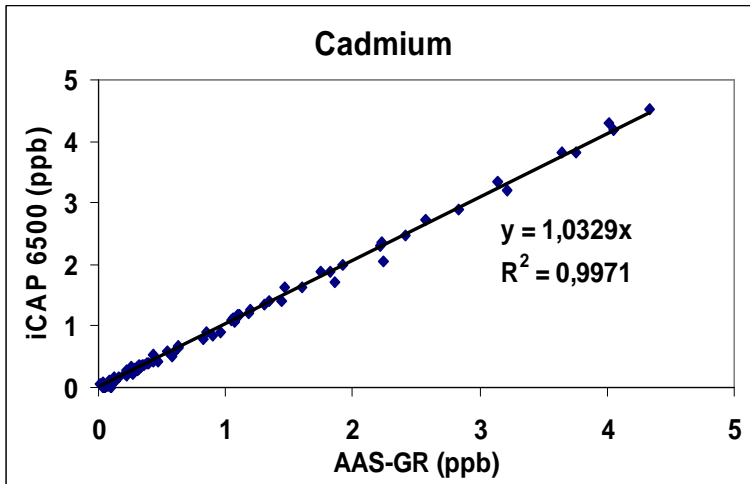
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0033)

Cd

Die Interelementkorrekturfaktoren müssen in regelmäßigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich AAS ZEE nit 600s / iCAP 6500:**Cd**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CdCdgesAAS8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).



Anhang Nr.

2

für

Cd

Cdges

ICP(sim)

CdCdgesICP15.1

Cd

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP16.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

C A D M I U M

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|-------------------------------------|------|------|-----|
| DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 | 0,12 | 0,39 | 200 |

geeignet für:

| | |
|---------|-------------------------------------|
| Boden | DANF1.1, OAKW1.1 |
| Humus | DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D9.1.6.4 |
| HFA-Code | D;4;2;2;-1;2;2 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axiale Plasmabetrachtung gewählt.

Störungen:

Das Element Arsen stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Anhang 2: Gerätevergleich AAS ZEE nit 600s / iCAP6500 Sammelanhang S20.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP16.1 | 2 |

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
 Dilutor der Fa. Hamilton, Microlab plus 1000

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cd
 Cd: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cd
 Al, As, Ca, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Co, Cr, Cu, Ni: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
 AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GA1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der Cd-, sowie je 0,25 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Zn-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- Mn- und Na-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,1 ml der P- und S, 0,25 ml der K- sowie 1 ml der Ca-AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, 100 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 400 µg/l Zn, 2 mg/l Al, Fe, Mn, Na, P und S, 4 mg/l Mg, 5 mg/l K, 20 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP16.1 | 3 |

Cd

Standardlösung GA2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,25 ml der Cd-, sowie jeweils 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,2 ml der Zn-, 0,25 ml der K-, je 0,5 ml der Mg- und Pb-, 1 ml der Ba-, sowie je 5 ml der Al- und Fe-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Mn-, Na- und P-, sowie 2 ml der Ca-AAS-Standardlösung zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, 200 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 800 µg/l Zn, 2000 µg/l Pb, 1 mg/l K, 2 mg/l Mg, 4 mg/l Ba, 10 mg/l Mn, Na und P, 20 mg/l Al und Fe, 40 mg/l Ca.

Standardlösung GA3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,375 ml der Cd- und 0,75 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,25 ml der Ca-, 0,3 ml der Zn- und 2 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, je 2 ml der Al-, K- und Mg-, sowie 5 ml der Fe-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 150 µg/l Cd, 300 µg/l Cu, 1200 µg/l Zn, 1 mg/l Ca, 8 mg/l Ti, 20 mg/l Mn, Na, P und S, 40 mg/l Al und K, 100 mg/l Fe.

Standardlösung GA4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der As-, je 0,25 ml der Na- und Mn- sowie 0,5 ml der Ti-ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,05 ml der P-, 0,25 ml der S-, je 1 ml der K- und Mg-, 2 ml der Fe- sowie je 5 ml der Al- und Ca-AAS-Standardlösungen. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 500 µg/l As, 1 mg/l Mn, Na und P, 2 mg/l Ti, 5 mg/l S, 20 mg/l K und Mg, 40 mg/l Fe, 100 mg/l Al und Ca.

Standardlösung GA5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 0,75 ml der Co- und Ni- sowie 1 ml der Cr-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,4 ml der Zn- und 4 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Ca-, Mn-, Na- und P sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, K- Mg- und S-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 300 µg/l Co und Ni, 400 µg/l Cr, 1600 µg/l Zn, 5 mg/l Ca, Mn, Na und P, 10 mg/l Al, Fe, Mg, K und S, 16 mg/l Ti.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP16.1 | 4 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S20.1), verwendet:

Cd

| <u>Standards</u> | |
|------------------|---------------|
| Blank | 0,0 µg/l Cd |
| GA1 | 50,0 µg/l Cd |
| GA2 | 100,0 µg/l Cd |
| GA3 | 150,0 µg/l Cd |
| GA4 | 0,0 µg/l Cd |
| GA5 | 0,0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|---------------|
| K24 | 100,0 µg/l Cd |

| | |
|--|--|
| <u>Methode:</u> | DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1 |
| Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u> | Cd 228.802 axial BG – OMG Blank GA1 GA2 GA3 |
| <u>Bemerkungen:</u> | Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 20 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP16.1 | 5 |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S20.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet. Königswasserauflösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, NFBVH; erlaubte Abweichung 10 % |

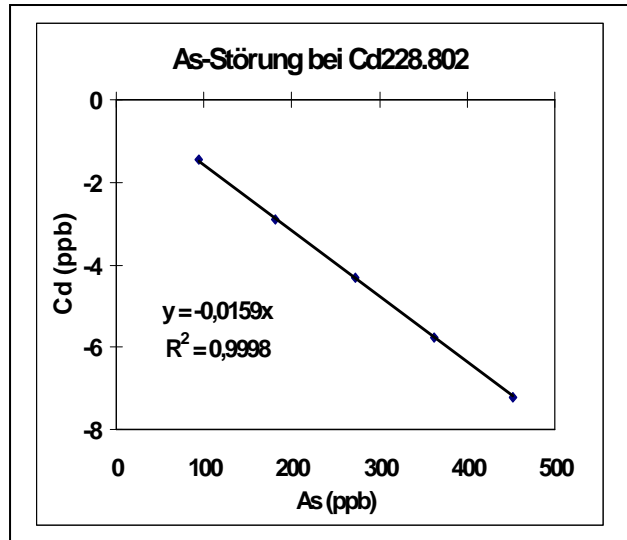
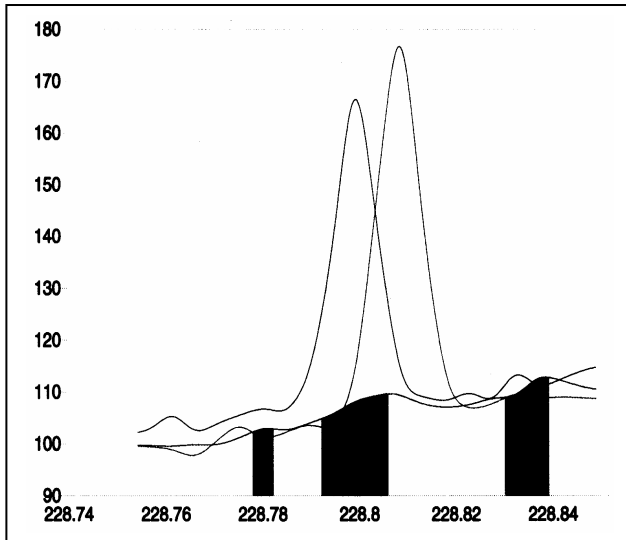
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:**Cd**

As (200 ppm) Störung bei Cd228.802 (5 ppb)

IEC-Faktorermittlung (Faktor = -0,0159)

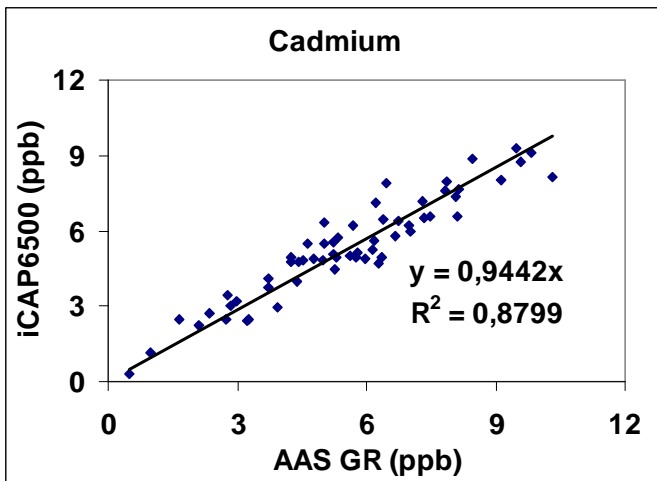


Die Interelementkorrekturfaktoren müssen in regelmässigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich AAS ZEE nit 600s / iCAP 6500

Cd

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CdCdgesAAS8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H015.



Anhang Nr.

2

für

Cd

Cdges

ICP(sim)

CdCdgesICP16.1

Cd

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP17.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

C A D M I U M

Cd

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-----|-----|------|
| EXTEDTA1.1 | 0,4 | 1,4 | 1500 |

geeignet für:

| | |
|---------|------------|
| Boden | EXTEDTA1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
| HFA | D9.1.4.3 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;1;0 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Das Element Eisen stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S21.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP17.1 | 2 |

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Scientific, mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Scientific
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)

Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: In einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle Titriplex III gegeben und mit H₂O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cd
 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung EDTA 1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Cd-, je 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-, 1,25 ml der Zn- und 2,5 ml der Pb-ICP-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 0,1 m EDTA-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.
 => 1000 µg/l Cd, 2000 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 5000 µg/l Zn, 10 000 µg/l Pb.

Standardlösung EDTA 2: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml der Ti-ICP-Standardlösung gegeben. Dazu kommen je 2,5 ml der Al- und Fe-AAS-Standardlösungen.
 => 10 mg/l Ti, 50 mg/l Al und Fe.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP17.1 | 3 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S21.1), verwendet:

Cd

| <u>Standards</u> | |
|------------------|----------------|
| Blank | 0,0 µg/l Cd |
| EDTA 1 | 1000,0 µg/l Cd |
| EDTA 2 | 0,0 µg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|---------------|
| K23 | 200,0 µg/l Cd |

| | |
|----------------------------|---|
| <u>Methode:</u> | EXTEDTA1.1 |
| <u>Element:</u> | Cd |
| <u>Wellenlänge:</u> | 214.438 |
| <u>Messbereich [µg/l]:</u> | BG – OG |
| <u>Standards:</u> | Blank EDTA 1 |
| <u>Bemerkungen:</u> | <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pixelhöhe: 2 Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1 |

Der Blank wird in 0,1 m EDTA-Lösung angesetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP17.1 | 4 |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S21.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K23; Messung nach der Eichung, alle 14 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standard Solling 0-10, erlaubte Abweichung 10 % |

Auswertung/Datendokumentation:

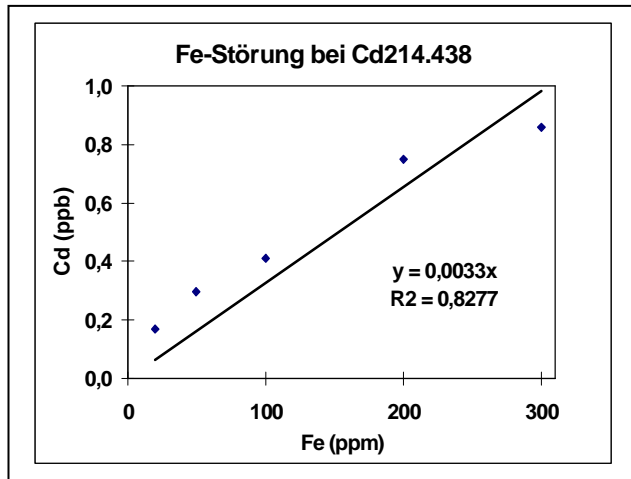
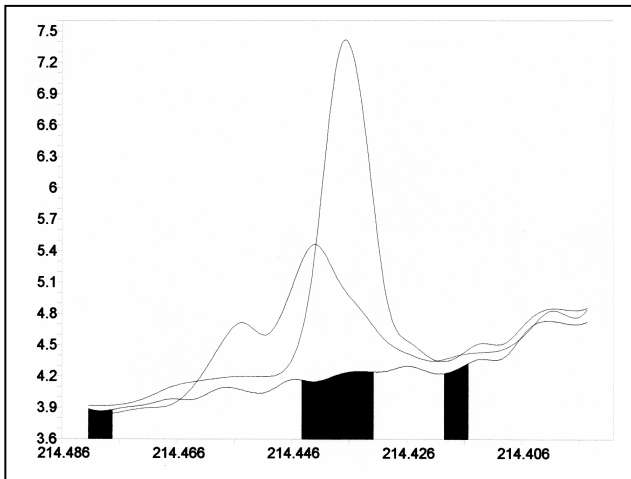
Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörung und ihre Korrektur:

Fe (100 ppm) Störung bei Cd214.438 (20 ppb)

IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0033)

Cd



Anhang Nr.

| |
|---|
| 1 |
|---|

 für

| | | | |
|----|-------|----------|----------------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP17.1 |
|----|-------|----------|----------------|

Cd

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| Cl | Cl | ALLIANCE | CICICFE2.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.12.1999

CHLORID

Cl

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------------|-------|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | 0,171 | 0,547 | 15 |

geeignet für:

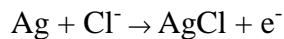
| | |
|---------|----------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Pflanze | Clges1.1 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 15682 |
| HFA | D13.2.4.2 |
| HFA-Code | D;22;4;1;4;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Chloridkonzentration wird potentiometrisch mit einer Ag/AgCl-Messelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Hierzu wird die chloridhaltige Lösung mit einem Ionenpuffer (KNO₃-Lösung) gemischt und durch ein mit Silberchlorid beschichtetes Silberrohr (Ag/AgCl-Elektrode) geleitet. Das Potential dieser Elektrode ist abhängig von der Chloridkonzentration in der Probe.



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Kl}{a_{\text{Cl}^-}}$$

R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur in Kelvin, F = Faraday-Konstante

Kl = Löslichkeitsprodukt von AgCl, a_{Cl⁻} = Aktivität von Chlorid

Da durch die Referenzelektrode KNO₃-Lösung mit konstanter Chloridkonzentration geleitet wird, ist das Potential dieser Elektrode konstant, und die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode direkt proportional zur Chloridkonzentration der Probe.

Störungen:

Reduzierende Bedingungen in den Proben können in Verbindung mit einer nicht genau definierbaren Matrix das Potential der Elektroden stören. Dies äußert sich in einer gestörten Peakform (zu steiler, spitzer Anstieg) und damit in Mehrbefunden bei der auf die störende Probe folgenden Probe. Durch Wiederholung der Messung dieser Probe lässt sich ein richtiges Ergebnis erzielen.

Stark oxidierende Bedingungen in den Proben stören das Potential der Elektroden. Dies äußert sich in einem Absinken der Basislinie unter den Nullpunkt, bzw. in Minderbefunden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Cont.-Flow-Flußdiagramm Kurzanleitung ALLIANCE3.1 Kurzanleitung TRAACS-DV2.2 | Anal. Chem. 335, 1989, S. 931-937 Anal. Chimica Acta 136, 1982, S. 61-67 Barrow G.M., 1977: Phys. Chemie, Teil III, 3. Aufl. |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| Cl | Cl | ALLIANCE | CICICFE2.2 | 2 |

Durch Verwendung von Lösung II statt Lösung I lassen sich die Minderbefunde unter 10 % senken. Sulfid, Cyanid, Bromid, und Jodid stören das Potential der Elektroden. Bei Vorkommen von Sulfid müssen zunächst durch Zugabe von H_2O_2 oxidierende Bedingungen in der Probe hergestellt werden. Bei Cyanid, Bromid oder Jodid muss die Kaliumnitratlösung durch die Lösung III ersetzt werden.

Cl

Analysengeräte und Zubehör:

Alliance Evolution cont.-flow-Gerät mit xyz-Probennehmer (Bran&Luebbe), Software CFS Skalar
Zusätzlicher Anschluss der Elektroden an die Elektronik des Alliance Evolution
Silberelektroden: Innendurchmesser 1,6 mm, Wandstärke 0,2 mm und Länge 12 mm

Chemikalien:

Brij-35 (25%)
 KNO_3 p.a.
 Salpetersäure konz. (65 %): HNO_3
 $NaCl$ p.a.
 $KBrO_3$ p.a. (Lösung II)
 Ascorbinsäure p.a.
 KCN p.a.
 $FeCl_3$ p.a.
 Salzsäure (25%) HCl

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

1 N HNO_3 : 71,4 ml 65% ige HNO_3 mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 NaCl-Lösung I (10 g/l Cl-): 16,5 g $NaCl$ mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 NaCl-Lösung II (100mg/l Cl-): 10 ml NaCl-Lösung I mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 30 % ige Brij 35-Lösung
 1 N HCl : 12,5 ml 25 %ige HCl mit H_2O demin. auf 100 ml auffüllen.

2. Reagenzlösungen:

I (KNO_3): 50 g KNO_3 in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml NaCl-Lösung II zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen (200 μ g Cl-)/l, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 II (Asc./ KNO_3): 50 g KNO_3 und 10 mg Ascorbinsäure in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml NaCl-Lösung (200 μ g Cl-)/l zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 III ($KBrO_3$): 7,2 g $KBrO_3$ in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 38 ml 1N HNO_3 -Lösung und 2 ml NaCl-Lösung (200 μ g Cl-)/l zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.

3. Lösungen zur Vorbereitung der Elektroden:

1. 1N KCN -Lösung: 1,63 g KCN mit H_2O demin auf 25 ml auffüllen.
 2. $FeCl_3$ -Lösung: 5 g $FeCl_3$ in 80 ml H_2O demin. lösen und 20 ml 1N HCl zugeben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| Cl | Cl | ALLIANCE | CICICFE2.2 | 3 |

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------|
| | offen (am Gerät) | geschlossen (im Kühlschrank) | |
| I | / | beliebig | / |
| II | / | beliebig | / |
| Vorbereitungslösg. 1 | / | beliebig | Achtung! sehr giftig!! |
| Vorbereitungslösg. 2 | / | 2 Jahre | / |

Cl

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cl: Titrisol-Ampulle in 1 l-Kolben geben und mit H₂O auf 1 l auffüllen.
=> 1 g Cl/l

Haltbarkeit:

Geschlossen im Kühlschrank: ein halbes Jahr.

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Serie frisch, mindestens jedoch nach einer Woche neu angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Einzelbestimmung:

| <u>Standardreihe</u> | |
|----------------------|------------|
| S8: | 15 mg/l Cl |
| S7: | 13 mg/l Cl |
| S6: | 11 mg/l Cl |
| S5: | 9 g/l Cl |
| S4: | 7 g/l Cl |
| S3: | 5 g/l Cl |
| S2: | 3 g/l Cl |
| S1: | 1 g/l Cl |
| S0: | 0 mg/l Cl |

Mehrelementbestimmung:

| NH ₄ -N [mg/l] | NO ₃ -N [mg/l] | ges-N [mg/l] | Cl [mg/l] |
|------------------------------|------------------------------|-----------------|--------------|
| 7 | 7 | 14 | 15 |
| 6 | 6 | 12 | 13 |
| 5 | 5 | 10 | 11 |
| 4 | 4 | 8 | 9 |
| 3 | 3 | 6 | 7 |
| 2 | 2 | 4 | 5 |
| 1 | 1 | 2 | 3 |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |

Kontrollstandard

| | |
|-------|--------------|
| KSK1: | 1,0 mg/l Cl |
| KSK2: | 6,0 mg/l Cl |
| KSK3: | 14,0 mg/l Cl |

Die Eichung des Gerätes für die Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ALLIANCE3.1 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| Cl | Cl | ALLIANCE | CICICFE2.2 | 4 |

Cl

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ALLIANCE 3.1 beschrieben. Achtung: Es ist darauf zu achten, dass bei der Art der Eichkurvenauswertung im Method-setup-Bildschirm *Berechnungen 2. Order (quadratisch)* eingegeben wird.

Luftblasen in den Elektroden stören das Potential der Elektroden und sollten durch leichtes Klopfen der Elektroden entfernt werden.

Vorbereitung der Elektroden:

1. Neue Silberelektroden müssen vor Gebrauch vom Silberoxid an den Innenwänden des Silberrohres befreit werden. Hierzu wird die Vorbereitungslösung 1 (KCN-Lösung) ca. 10 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau).
2. Anschliessend muss das Silberrohr mit AgCl beschichtet werden. Hierzu wird Vorbereitungslösung 2 (FeCl₃) ca. 30 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau). Diese Aktivierung muss immer dann wiederholt werden, wenn die Kontrollproben mehr als 5 % vom Sollwert abweichen.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

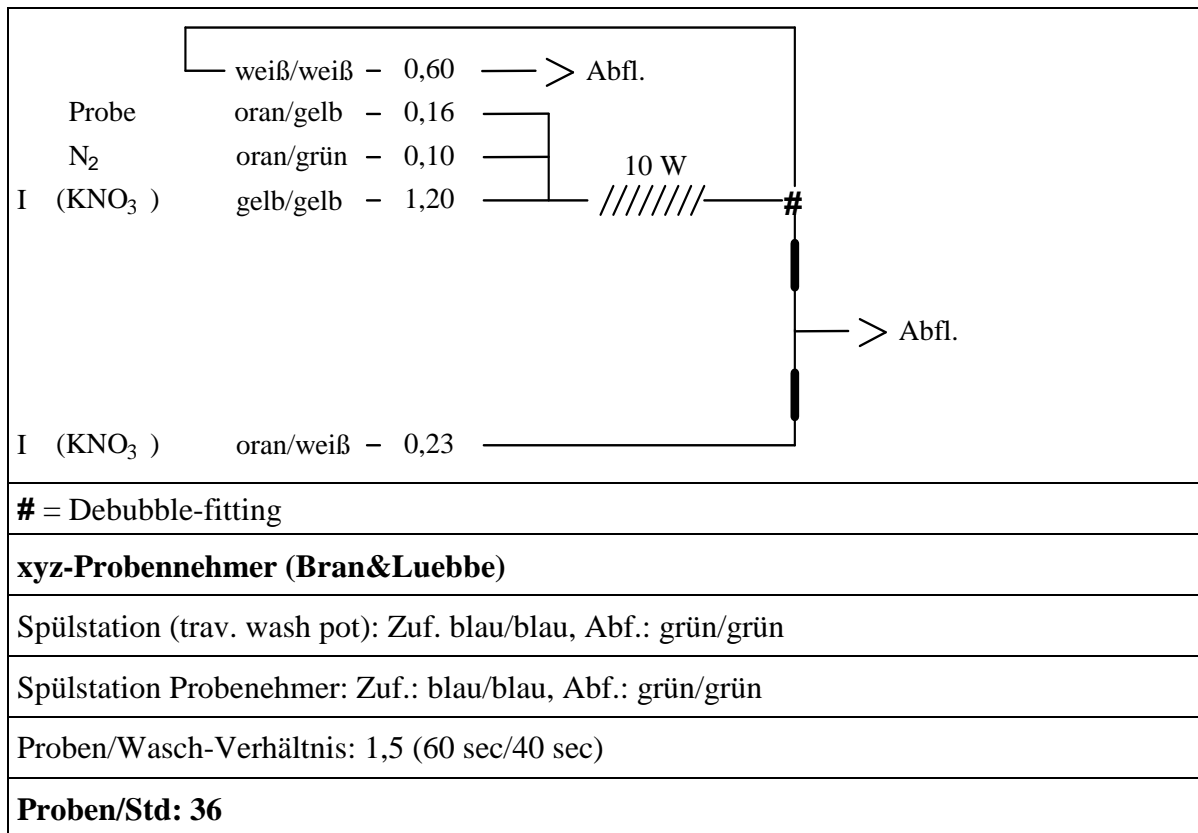
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-----------------------------------|---------|---|
| Basislinienkontrolle | QBL1.1 | Basislinienkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,01 Ext.) |
| Driftkontrolle | QDK1.1 | Driftkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,02 Ext.) |
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Quadratische Anpassung der Eichkurve; Bestimmtheitsmass $\geq 0,9998$ |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | KSK1 (1 mg/l), KSK2 (6 mg/l), KSK3 (14 mg/l), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

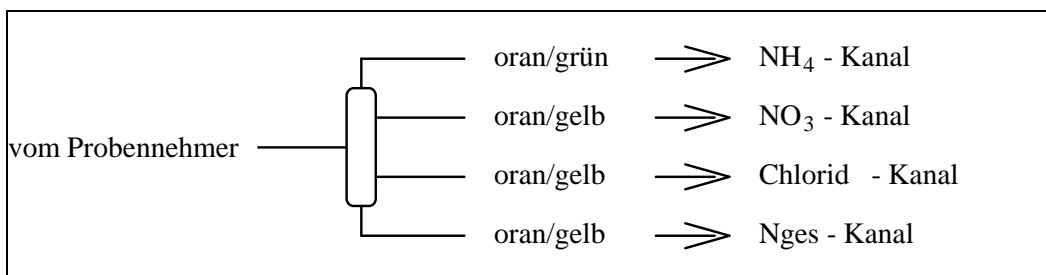
Die Cl-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TRAACSED (siehe Kurzanleitung TRAACSDV2.2) zu bearbeiten.

Aufbau der Reaktionseinheit zur Cl-Bestimmung:

CI



Kopplung mit NH₄- und NO₃- und Nges-Messung:



Anhang Nr.

1

für

CI

CI

ALLIANCE

CICICFE2.2

CI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.06.1999

CHLORID

Cl

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------------|----|--------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | | (0,25) | 15 |

geeignet für:

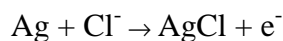
| | |
|---------|----------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | Clges1.1 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 15682 |
| HFA | D13.2.4.2 |
| HFA-Code | D;22;4;1;4;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Chloridkonzentration wird potentiometrisch mit einer Ag/AgCl-Messelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Hierzu wird die chloridhaltige Lösung mit einem Ionenpuffer (KNO₃-Lösung) gemischt und durch ein mit Silberchlorid beschichtetes Silberrohr (Ag/AgCl-Elektrode) geleitet. Das Potential dieser Elektrode ist abhängig von der Chloridkonzentration in der Probe.



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Kl}{a_{\text{Cl}^-}}$$

R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur in Kelvin, F = Faraday-Konstante

Kl = Löslichkeitsprodukt von AgCl, a_{Cl⁻} = Aktivität von Chlorid

Da durch die Referenzelektrode KNO₃-Lösung mit konstanter Chloridkonzentration geleitet wird, ist das Potential dieser Elektrode konstant und die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode direkt proportional zur Chloridkonzentration der Probe.

Störungen:

Reduzierende Bedingungen in den Proben können in Verbindung mit einer nicht genau definierbaren Matrix das Potential der Elektroden stören. Dies äussert sich in einer gestörten Peakform (zu steiler, spitzer Anstieg) und damit in Mehrbefunden bei der auf die störende Probe folgenden Probe.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Cont.-Flow-Flußdiagramm Kurzanleitung SKALAR1.1 Kurzanleitung SKALAR-DV1.1 | Anal. Chem. 335, 1989, S. 931-937 Anal. Chimica Acta 136, 1982, S. 61-67 Barrow G.M., 1977: Phys. Chemie, Teil III, 3. Aufl. |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.1 | 2 |

Durch Wiederholung der Messung dieser Probe lässt sich ein richtiges Ergebnis erzielen. Stark oxidierende Bedingungen in den Proben stören das Potential der Elektroden. Dies äussert sich in einem Absinken der Basislinie unter den Nullpunkt, bzw. in Minderbefunden. Durch Verwendung von Lösung II statt Lösung I lassen sich die Minderbefunde unter 10 % senken. Sulfid, Cyanid, Bromid und Jodid stören das Potential der Elektroden. Bei Vorkommen von Sulfid müssen zunächst durch Zugabe von H_2O_2 oxidierende Bedingungen in der Probe hergestellt werden. Bei Cyanid, Bromid oder Jodid muss die Kaliumnitratlösung durch die Lösung III ersetzt werden.

Cl

Analysengeräte und Zubehör:

4-Kanal-Continuous-Flow-System SAN PLUS mit automatischem Probennehmer SA1070, online-Dilutor, automatischen Spülventilen und Systemkontroller, Fa. Skalar
Silberelektroden: Innendurchmesser 1,6 mm, Wandstärke 0,2 mm und Länge 12 mm.

Chemikalien:

Brij-35 (25%)
 KNO_3 p.a.
 Salpetersäure konz. (65 %): HNO_3
 $NaCl$ p.a.
 $KBrO_3$ p.a. (Lösung II)
 Ascorbinsäure p.a.
 KCN p.a.
 $FeCl_3$ p.a.
 Salzsäure (25%) HCl

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

1 N HNO_3 : 71,4 ml 65% ige HNO_3 mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 $NaCl$ -Lösung I (10 g/l Cl-): 16,5 g $NaCl$ mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 $NaCl$ -Lösung II (100mg/l Cl-): 10 ml $NaCl$ -Lösung I mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 30 % ige Brij 35-Lösung
 1 N HCl : 12,5 ml 25 %ige HCl mit H_2O demin. auf 100 ml auffüllen.

2. Reagenzlösungen:

I (KNO_3): 50 g KNO_3 in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml $NaCl$ -Lösung II zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen (200 μ g Cl-)/l), 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 II (Asc./ KNO_3): 50 g KNO_3 und 10 mg Ascorbinsäure in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml $NaCl$ -Lösung (200 μ g Cl-)/l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 III ($KBrO_3$): 7,2 g $KBrO_3$ in ca. 800 ml H_2O demin. lösen 38 ml 1N HNO_3 -Lösung und 2 ml $NaCl$ -Lösung (200 μ g Cl-)/l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.1 | 3 |

3. Lösungen zur Vorbereitung der Elektroden:

- 1N KCN-Lösung: 1,63 g KCN mit H₂O demin auf 25 ml auffüllen.
- FeCl₃-Lösung: 5 g FeCl₃ in 80 ml H₂O demin. lösen und 20 ml 1N HCl zugeben.

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------|
| | offen (am Gerät) | geschlossen (im Kühlschrank) | |
| I | / | beliebig | / |
| II | / | beliebig | / |
| Vorbereitungslösg. 1 | / | beliebig | Achtung! sehr giftig!! |
| Vorbereitungslösg. 2 | / | 2 Jahre | / |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cl: Titrisol-Ampulle in 1 l-Kolben geben und mit H₂O auf 1 l auffüllen.
=> 1 g Cl/l

Haltbarkeit:

Geschlossen im Kühlschrank: ein halbes Jahr.

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Serie frisch, mindestens jedoch nach einer Woche neu angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Einzelbestimmung:

| <u>Standardreihe</u> | |
|----------------------|------------|
| S8: | 15 mg/l Cl |
| S7: | 13 mg/l Cl |
| S6: | 11 mg/l Cl |
| S5: | 9 g/l Cl |
| S4: | 7 g/l Cl |
| S3: | 5 g/l Cl |
| S2: | 3 g/l Cl |
| S1: | 1 g/l Cl |
| S0: | 0 mg/l Cl |

Mehrelementbestimmung:

| NH ₄ -N [mg/l] | NO ₃ -N [mg/l] | ges-N [mg/l] | Cl [mg/l] |
|------------------------------|------------------------------|-----------------|--------------|
| 7 | 7 | 14 | 15 |
| 6 | 6 | 12 | 13 |
| 5 | 5 | 10 | 11 |
| 4 | 4 | 8 | 9 |
| 3 | 3 | 6 | 7 |
| 2 | 2 | 4 | 5 |
| 1 | 1 | 2 | 3 |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|------------|
| KSK1: | 1 mg/l Cl |
| KSK5: | 4 mg/l Cl |
| KSK6: | 14 mg/l Cl |
| KINT: | 9 mg/l Cl |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.1 | 4 |

Die Eichung des Gerätes für die Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR1.1 beschrieben.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR1.1 beschrieben.

Achtung: Es ist darauf zu achten, dass bei der Art der Eichkurvenauswertung im Method-setup-Bildschirm *Berechnungen 2. Order (quadratisch)* eingegeben wird.

Luftblasen in den Elektroden stören das Potential der Elektroden und sollten durch leichtes Klopfen der Elektroden entfernt werden

Vorbereitung der Elektroden:

1. Neue Silberelektroden müssen vor Gebrauch vom Silberoxid an den Innenwänden des Silberrohres befreit werden. Hierzu wird die Vorbereitungslösung 1 (KCN-Lösung) ca. 10 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau)
2. Anschließend muss das Silberrohr mit AgCl beschichtet werden. Hierzu wird Vorbereitungslösung 2 (FeCl₃) ca. 30 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau). Diese Aktivierung muss immer dann wiederholt werden, wenn die Kontrollproben mehr als 5 % vom Sollwert abweichen.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

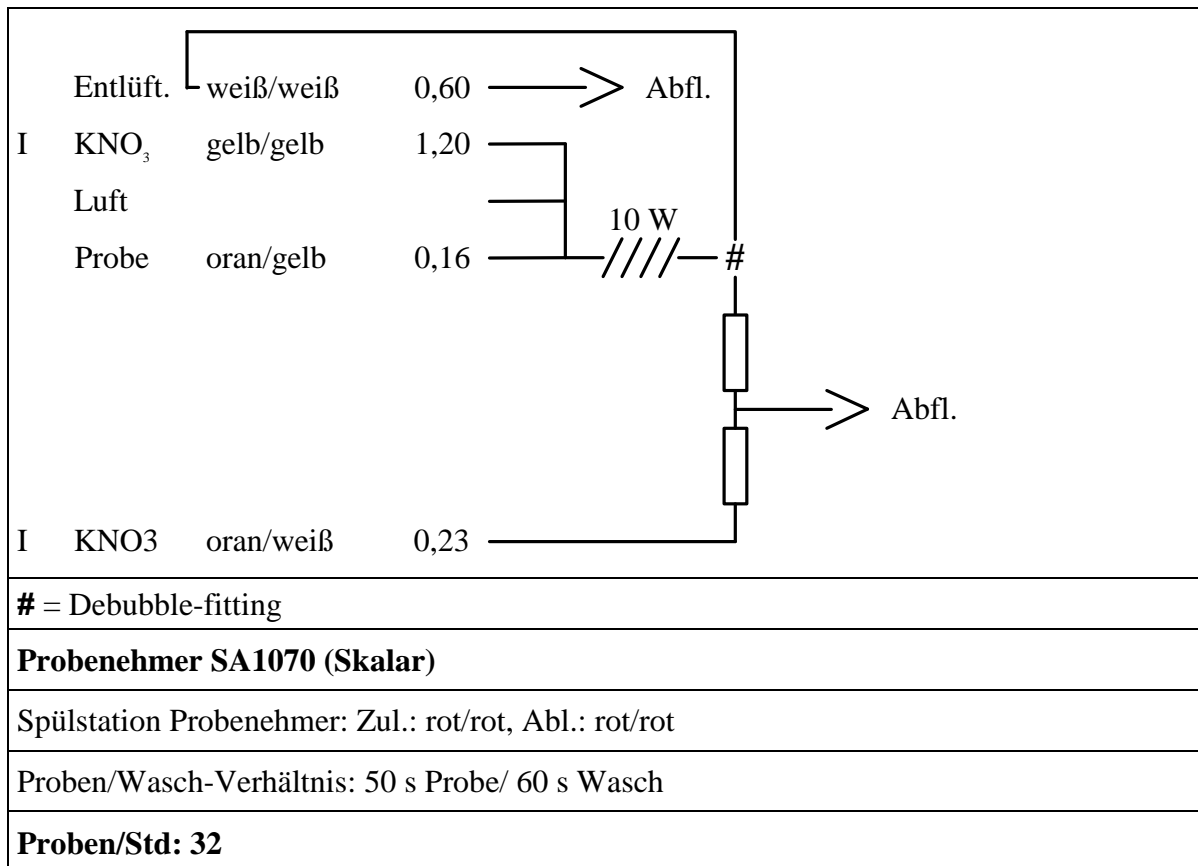
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-----------------------------------|---------|---|
| Basislinienkontrolle | QBL1.1 | Basislinienkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,01 Ext.) |
| Driftkontrolle | QDK1.1 | Driftkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,02 Ext.) |
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Quadratische Anpassung der Eichkurve |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | KSK1 (1 mg/l), KSK5 (4 mg/l), KSK6 (14 mg/l), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

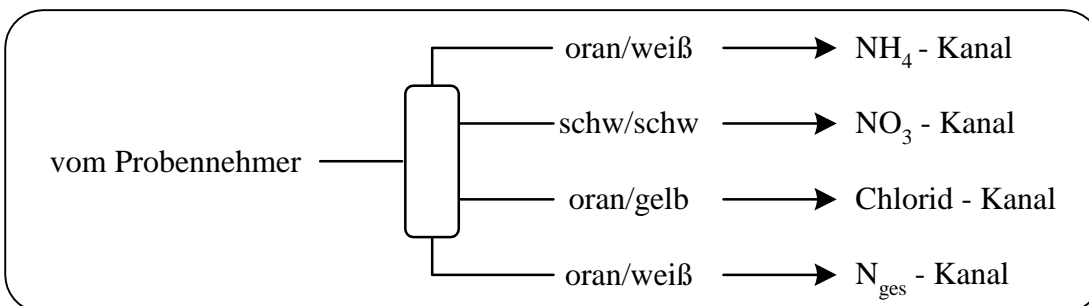
Die Cl-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TRAACSED (siehe Kurzanleitung TRAACSDV2.2) zu bearbeiten.

Aufbau der Reaktionseinheit zur Cl-Bestimmung:

Cl



Kopplung mit NH₄- und NO₃- und Nges-Messung:



Anhang Nr.

| |
|---|
| 1 |
|---|

 für

| | | | |
|----|----|--------|------------|
| CI | CI | SKALAR | CICICFE3.1 |
|----|----|--------|------------|

CI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.12.1999

CHLORID

Cl

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------------|-------|-------|-----|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | 0,112 | 0,369 | 15 |

geeignet für:

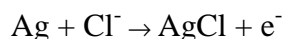
| | |
|---------|----------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | Clges1.1 |
| Wasser | ANULL |

Methodenverweise:

| | |
|----------|----------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 15682 |
| HFA | D13.2.4.2 |
| HFA-Code | D;22;4;1;4;-1;1 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Chloridkonzentration wird potentiometrisch mit einer Ag/AgCl-Messelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Hierzu wird die chloridhaltige Lösung mit einem Ionenpuffer (KNO₃-Lösung) gemischt und durch ein mit Silberchlorid beschichtetes Silberrohr (Ag/AgCl-Elektrode) geleitet. Das Potential dieser Elektrode ist abhängig von der Chloridkonzentration in der Probe.



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Kl}{a_{\text{Cl}^-}}$$

R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur in Kelvin, F = Faraday-Konstante

Kl = Löslichkeitsprodukt von AgCl, a_{Cl⁻} = Aktivität von Chlorid

Da durch die Referenzelektrode KNO₃-Lösung mit konstanter Chloridkonzentration geleitet wird, ist das Potential dieser Elektrode konstant und die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode direkt proportional zur Chloridkonzentration der Probe.

Störungen:

Reduzierende Bedingungen in den Proben können in Verbindung mit einer nicht genau definierbaren Matrix das Potential der Elektroden stören. Dies äußert sich in einer gestörten Peakform (zu steiler spitzer Anstieg) und damit in Mehrbefunden bei der auf die störende Probe folgenden Probe.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|---|
| Anhang 1: Cont.-Flow-Flußdiagramm Kurzanleitung SKALAR1.2 + 1.3 | Anal. Chem. 335, 1989, S. 931-937 Anal. Chimica Acta 136, 1982, S. 61-67 Barrow G.M., 1977: Phys. Chemie, Teil III, 3. Aufl. |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.2 | 2 |

Cl

Durch Wiederholung der Messung dieser Probe lässt sich ein richtiges Ergebnis erzielen. Stark oxidierende Bedingungen in den Proben stören das Potential der Elektroden. Dies äußert sich in einem Absinken der Basislinie unter den Nullpunkt, bzw. in Minderbefunden. Durch Verwendung von Lösung II statt Lösung I lassen sich die Minderbefunde unter 10 % senken. Sulfid, Cyanid, Bromid und Jodid stören das Potential der Elektroden. Bei Vorkommen von Sulfid müssen zunächst durch Zugabe von H₂O₂ oxidierende Bedingungen in der Probe hergestellt werden. Bei Cyanid, Bromid oder Jodid muss die Kaliumnitratlösung durch die Lösung III ersetzt werden.

Analysengeräte und Zubehör:

4-Kanal-Continuous-Flow-System SAN PLUS mit automatischem Probennehmer SA1070, online-Dilutor, automatischen Spülventilen und Systemkontroller, Fa. Skalar
Silberelektroden: Innendurchmesser 1,6 mm, Wandstärke 0,2 mm und Länge 12 mm.

Chemikalien:

Brij-35 (25%)
KNO₃ p.a.
Salpetersäure konz. (65 %): HNO₃
NaCl p.a.
KBrO₃ p.a. (Lösung II)
Ascorbinsäure p.a.
KCN p.a.
FeCl₃ p.a.
Salzsäure (25%) HCl

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

1 N HNO₃: 71,4 ml 65% ige HNO₃ mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.
NaCl-Lösung I (10 g/l Cl⁻): 16,5 g NaCl mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.
NaCl-Lösung II (100mg/l Cl⁻): 10 ml NaCl-Lösung I mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen.
30 % ige Brij 35-Lösung
1 N HCl: 12,5 ml 25 %ige HCl mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen.

2. Reagenzlösungen:

I (KNO₃): 50 g KNO₃ in ca. 800 ml H₂O demin. lösen, 3 ml 1N HNO₃ und 2 ml NaCl-Lösung II zusetzen, mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen (200µg Cl⁻/l), 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
II (Asc./KNO₃): 50 g KNO₃ und 10 mg Ascorbinsäure in ca. 800 ml H₂O demin. lösen, 3 ml 1N HNO₃ und 2 ml NaCl-Lösung (200µg Cl⁻/l) zusetzen, mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
III (KBrO₃): 7,2 g KBrO₃ in ca. 800 ml H₂O demin. lösen, 38 ml 1N HNO₃-Lösung und 2 ml NaCl-Lösung (200µg Cl⁻/l) zusetzen, mit H₂O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.2 | 3 |

3. Lösungen zur Vorbereitung der Elektroden:

- 1N KCN-Lösung: 1,63 g KCN mit H₂O demin. auf 25 ml auffüllen.
- FeCl₃-Lösung: 5 g FeCl₃ in 80 ml H₂O demin. lösen und 20 ml 1N HCl zugeben.

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------|
| | offen (am Gerät) | geschlossen (im Kühlschrank) | |
| I | / | beliebig | / |
| II | / | beliebig | / |
| Vorbereitungslösg. 1 | / | beliebig | Achtung! sehr giftig!! |
| Vorbereitungslösg. 2 | / | 2 Jahre | / |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cl: Titrisol-Ampulle in 1 l-Kolben geben und mit H₂O auf 1 l auffüllen.
=> 1 g Cl/l

Haltbarkeit:

Geschlossen im Kühlschrank: ein halbes Jahr.

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Serie frisch, mindestens jedoch nach einer Woche neu angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Einzelbestimmung:

| <u>Standardreihe</u> | |
|----------------------|------------|
| S8: | 15 mg/l Cl |
| S7: | 13 mg/l Cl |
| S6: | 11 mg/l Cl |
| S5: | 9 mg/l Cl |
| S4: | 7 mg/l Cl |
| S3: | 5 mg/l Cl |
| S2: | 3 mg/l Cl |
| S1: | 1 mg/l Cl |
| S0: | 0 mg/l Cl |

Mehrelementbestimmung:

| NH ₄ -N [mg/l] | NO ₃ -N [mg/l] | Cl [mg/l] |
|------------------------------|------------------------------|--------------|
| 7 | 7 | 15 |
| 6 | 6 | 13 |
| 5 | 5 | 11 |
| 4 | 4 | 9 |
| 3 | 3 | 7 |
| 2 | 2 | 5 |
| 1 | 1 | 3 |
| 0.5 | 0.5 | 1 |
| 0 | 0 | 0 |

Kontrollstandard

| | |
|-------|--------------|
| KSK1: | 1.0 mg/l Cl |
| KSK2: | 6.0 mg/l Cl |
| KSK3: | 14.0 mg/l Cl |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.2 | 4 |

Cl

Die Eichung des Gerätes für die Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR 1.2 + 1.3 beschrieben.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR1.2 + 1.3 beschrieben.

Achtung: Es ist darauf zu achten, dass bei der Art der Eichkurvenauswertung im Method-setup-Bildschirm *Berechnungen 2. Order (quadratisch)* eingegeben wird.

Luftblasen in den Elektroden stören das Potential der Elektroden und sollten durch leichtes Klopfen der Elektroden entfernt werden.

Vorbereitung der Elektroden:

1. Neue Silberelektroden müssen vor Gebrauch vom Silberoxid an den Innenwänden des Silberrohres befreit werden. Hierzu wird die Vorbereitungslösung 1 (KCN-Lösung) ca 10 min. im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau).
2. Anschliessend muss das Silberrohr mit AgCl beschichtet werden. Hierzu wird Vorbereitungs-lösung 2 (FeCl₃) ca. 30 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau). Diese Aktivierung muss immer dann wiederholt werden, wenn die Kontrollproben mehr als 5 % vom Sollwert abweichen.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-----------------------------------|---------|---|
| Basislinienkontrolle | QBL1.1 | Basislinienkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,01 Ext.) |
| Driftkontrolle | QDK1.1 | Driftkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,02 Ext.) |
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Quadratische Anpassung der Eichkurve |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | KSK1 (1.0 mg/l), KSK2 (6.0 mg/l), KSK3 (14.0 mg/l), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------|--------------|-------|
| Cl | Cl | SKALAR | CICICFE3.2 | 5 |

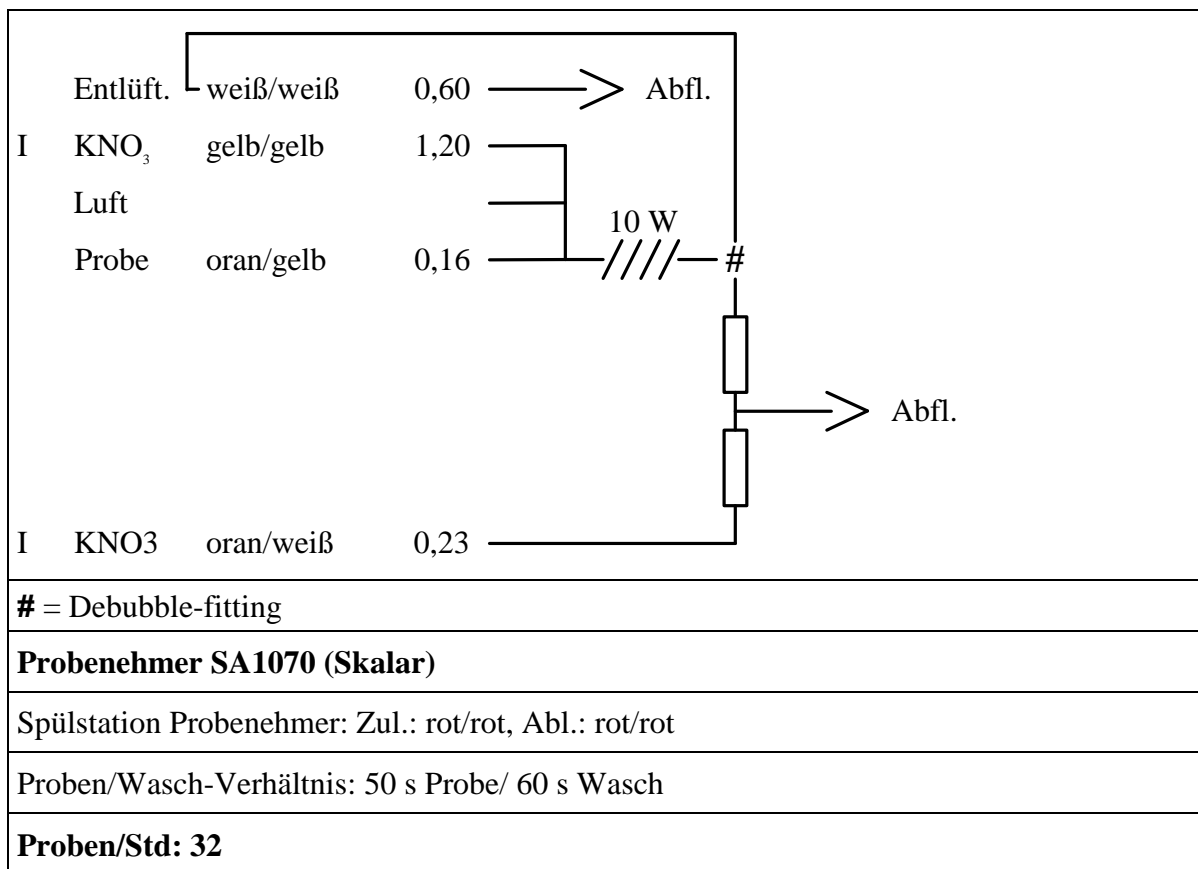
Auswertung/Datendokumentation:

Die Cl-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq zu bearbeiten.

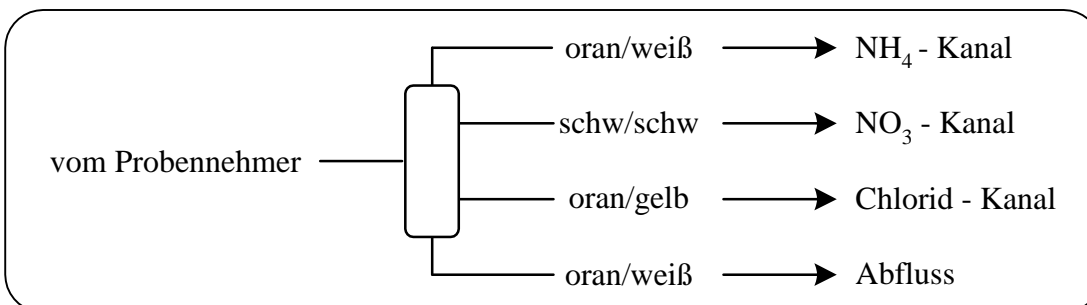
Cl

Aufbau der Reaktionseinheit zur Cl-Bestimmung:

Cl



Kopplung mit NH₄- und NO₃- und Nges-Messung:



| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIIC2.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

CHLORID

Cl

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|-------|------|
| ANULLIC | 0,001 | 0,004 | 15,0 |

geeignet für:

| | |
|---------|---------|
| Boden | |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULLIC |

Methodenverweise:

| | |
|----------|------------------------------------|
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 |
| HFA | D13.2.4.1 |
| HFA-Code | D;7;1;4;1;-1;2 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Anionen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Anionen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine Natriumcarbonat/ Hydrogencarbonatlösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein sogenannter Suppressor zwischengeschaltet, der durch Austausch der Na-Ionen gegen Protonen das stark leitende Natriumhydrogencarbonat in die wenig dissoziierte Kohlensäure, und die Natriumsalze der zu bestimmenden Anionen in deren stark leitende Mineralsäuren umwandelt. Diese stark leitenden Mineralsäuren der zu bestimmenden Anionen werden sehr empfindlich in einer Leitfähigkeitsmesszelle detektiert. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Anions geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (= quadratisch) und den niedrigen Messbereich (= linear) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Anionensäule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten Sammelanhang S17.1: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC2.1 | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991 Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | ClCIIC2.1 | - | 2 |

Cl

Analysengeräte und Zubehör:

2-Kanal-IC-Anlage Fa. Metrohm, bestehend aus:

2 IC-Pumpen 818

2 Leitfähigkeitsdetektoren 819

IC-Separation-Center 820 mit Säulenofen und Suppressor

IC-Liquid-Handling-Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5

b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

Chemikalien:

Natriumhydrogencarbonat, NaHCO₃

Natriumcarbonat, Na₂CO₃

Schwefelsäure, H₂SO₄ konz.

Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 l-Messkolben werden 0,678 g Na₂CO₃, sowie 0,168 g Na₂HCO₃ eingewogen und mit H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: 1 Liter H₂O demin. reinst werden mit 3 ml H₂SO₄ konz. versetzt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Cl: 1 g/l Chlorid als Natriumchlorid => 1 g/l Cl

Stammlösung I: Je 1 ml SO₄⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, und PO₄⁻-Stammlösung und je 0,5 ml Cl- und F-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H₂O demin auf 100 ml aufgefüllt.

⇒ 0,01 g/l SO₄, NO₃, NO₂, PO₄, und 0,005 g/l Cl, F

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIC2.1 | - | 3 |

Haltbarkeit:

Die Stammlösung I ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Cl

| <u>Kontrollstandards</u> | |
|--------------------------|-------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l Cl |
| K2IC: | 0,1 mg/l Cl |

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.1) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung I, und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------|---------|---|
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | K1IC (2,0 mg/l Cl), K2IC (0,1 mg/l Cl), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

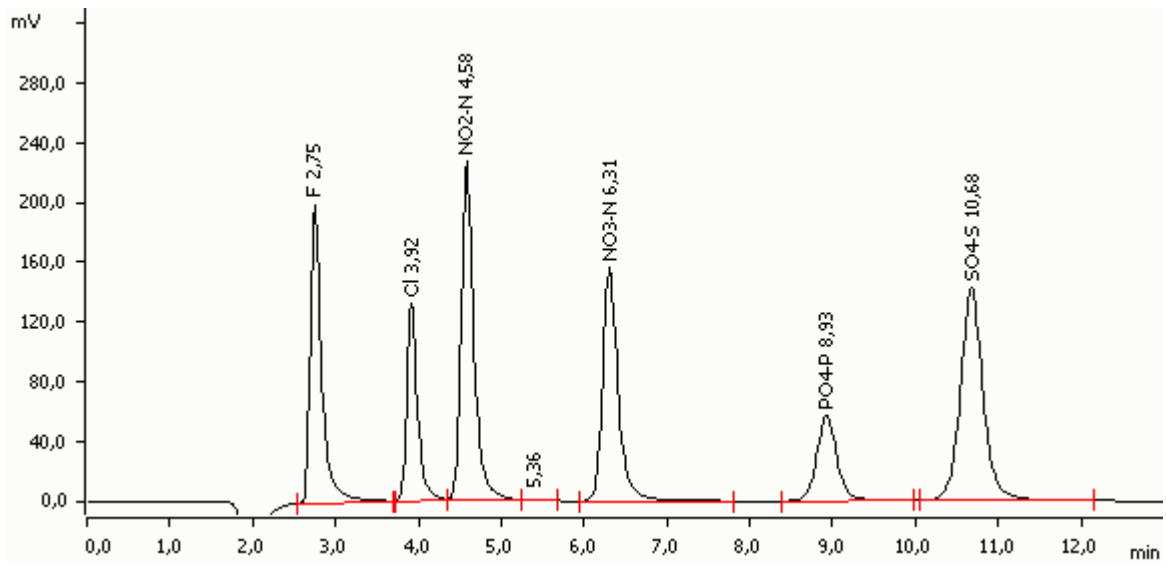
Auswertung/Datendokumentation:

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Chlorid-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten:

Cl



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC