

**Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Band 76,  
2009**

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

**2. Ergänzung: 1999 - 2008  
Teil 2: Elementbestimmungsmethoden Co - LF**

**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 76:**

Inhaltsübersicht Band 75 -78	3
Inhalt Band 76	3
Vorwort	5
Danksagung	6
Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden	7
Liste der Elementbestimmungsmethoden	12
Elementbestimmungsmethoden Co – LF	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

<b>Abkürzung</b>	<b>Gerät</b>
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 <sub>2</sub> -Bestimmung
TIT	Titратор für pH- und Leitfähigkeitstitrationsen
TOC	Total-Organic-Carbon-Analysator
TN	Total-Nitrogen-Analysator
WG	Waage

Tabelle 2: Abkürzungen für Untersuchungsmethoden

<b>Abkürzung</b>	<b>Untersuchungsverfahren</b>
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 <sub>2</sub> -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 <sub>2</sub> -Suspension
TRD	Trockenraumdichte-Bestimmung
WGH	Wassergehalts-Bestimmung

Tabelle 3: Abkürzungen für Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren

<b>Abkürzung</b>	<b>Probenvorbereitungs- oder Lagerungsverfahren</b>
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)**

<b>Element</b>	<b>Elementbestimmungsmethode</b>	<b>gültig von</b>	<b>gültig bis</b>
Al	AlAlgesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Al	AlAlgesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
<b>Al</b>	<b>AlAlgesAAS6.1</b>	<b>01.11.2001</b>	
<b>Al</b>	<b>AlAlgesAAS7.1</b>	<b>15.11.2001</b>	
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
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP18.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>AlK</b>	<b>ALK37TIT1.1</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>AlK</b>	<b>ALK40TIT1.1</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>AlK</b>	<b>ALK43TIT1.1</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>AlK</b>	<b>ALK45TIT1.1</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>AlK</b>	<b>Alkalinität -43</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>AlK</b>	<b>Alkalinität -45</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>AlK</b>	<b>Alkalinität-Gran</b>	<b>01.01.2000</b>	
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
<b>Ba</b>	<b>BaBagesICP8.1</b>	<b>01.01.2004</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>Ba</b>	<b>BaBagesICP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	

<b>Ba</b>	<b>BaBagesICP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>Ba</b>	<b>BaBagesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
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
<b>C</b>	<b>CCanorgTOC3.1</b>	<b>01.01.1999</b>	<b>14.12.2007</b>
<b>C</b>	<b>CCanorgTOC3.2</b>	<b>15.12.2007</b>	
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
<b>C</b>	<b>CCgesCNS5.1</b>	<b>20.08.2004</b>	
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
<b>C</b>	<b>CCgesTOC3.1</b>	<b>01.01.1999</b>	<b>31.10.1999</b>
<b>C</b>	<b>CCgesTOC3.2</b>	<b>01.11.1999</b>	<b>14.12.2007</b>
<b>C</b>	<b>CCgesTOC3.3</b>	<b>15.12.2007</b>	
<b>C</b>	<b>CCgesTOC4.1</b>	<b>28.08.2008</b>	
C	CCO2GC1.1	01.06.1996	
<b>C</b>	<b>CCO3CNS1.1</b>	<b>20.08.2004</b>	
<b>C</b>	<b>CCO3DRU1.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
C	CCO3SCH1.1	01.01.1993	01.01.1997
C	CCO3SCH1.2	01.01.1997	
<b>C</b>	<b>CCorgCNS1.1</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>30.11.2003</b>
<b>C</b>	<b>CCorgCNS2.1</b>	<b>20.08.2004</b>	<b>01.11.2007</b>
	Corg berechnet	01.01.1989	
<b>C</b>	<b>CCorgTOC2.1</b>	<b>01.01.1999</b>	<b>14.12.2007</b>
<b>C</b>	<b>CCorgTOC2.2</b>	<b>15.12.2007</b>	
Ca	CaCagesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Ca	CaCagesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
<b>Ca</b>	<b>CaCagesAAS6.1</b>	<b>01.11.2001</b>	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesAAS7.1</b>	<b>15.11.2001</b>	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesIC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
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
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP6.1</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP13.1</b>	<b>01.03.2004</b>	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
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
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesAAS8.1</b>	<b>01.02.2005</b>	
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
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP2.3</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
Cd	CdCdgesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP3.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP14.1</b>	<b>01.09.2006</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP17.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
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
<b>Cl</b>	<b>CICICFE2.2</b>	<b>01.12.1999</b>	<b>31.12.2003</b>
<b>Cl</b>	<b>CICICFE3.1</b>	<b>01.06.1999</b>	<b>30.11.1999</b>
<b>Cl</b>	<b>CICICFE3.2</b>	<b>01.12.1999</b>	
Cl	CICIIC1.1	01.08.1992	31.12.1998

<b>CI</b>	<b>CICIIC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
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
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP2.3</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
Co	CoCogesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP3.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP14.1</b>	<b>01.09.2006</b>	
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP17.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
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
<b>Cr</b>	<b>CrCrgesICP4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Cr</b>	<b>CrCrgesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	
<b>Cr</b>	<b>CrCrgesICP14.1</b>	<b>01.09.2006</b>	
<b>Cr</b>	<b>CrCrgesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Cr</b>	<b>CrCrgesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Cr</b>	<b>CrCrgesICP17.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
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
<b>Cu</b>	<b>CuCugesAAS8.1</b>	<b>01.02.2005</b>	
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
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP3.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP14.1</b>	<b>01.09.2006</b>	
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP17.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
Fe	FeFegesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Fe	FeFegesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
<b>Fe</b>	<b>FeFegesAAS6.1</b>	<b>01.11.2001</b>	
<b>Fe</b>	<b>FeFegesAAS7.1</b>	<b>15.11.2001</b>	
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
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP18.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>F</b>	<b>FFIC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
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
<b>H</b>	<b>HH+PHM1.4</b>	<b>01.02.2000</b>	
H	HH+PHM2.1	01.11.1995	01.03.1996
H	HH+PHM3.1	01.03.1996	31.12.1996
<b>H</b>	<b>HH+PHM4.1</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>H</b>	<b>HH+1PHM4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	
<b>H</b>	<b>HH+2PHM4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	
<b>H</b>	<b>HH+PHM5.1</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>H</b>	<b>HH+PHM6.1</b>	<b>01.06.2006</b>	
<b>H</b>	<b>HH+PHM7.1</b>	<b>01.06.2006</b>	



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
<b>K</b>	<b>KKgesAAS6.1</b>	<b>01.11.2001</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesAAS7.1</b>	<b>15.11.2001</b>	<b>01.03.2003</b>
<b>K</b>	<b>KKgesAAS7.2</b>	<b>01.03.2003</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesIC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
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
<b>K</b>	<b>KKgesICP5.1</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>K</b>	<b>KKgesICP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>K</b>	<b>KKgesICP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>K</b>	<b>KKgesICP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>K</b>	<b>KKgesICP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesICP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesICP13.1</b>	<b>01.03.2004</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>LF</b>	<b>LFLFCFC1.1</b>	<b>01.03.2000</b>	<b>31.12.2003</b>
LF	LFLFLFM1.1	01.01.1989	31.05.1997
LF	LFLFLFM1.2	01.06.1997	
<b>LF</b>	<b>LFLFLFM2.1</b>	<b>01.06.2006</b>	
LF	LFLTIT1.1	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
<b>Mg</b>	<b>MgMggesAAS6.1</b>	<b>01.11.2001</b>	
<b>Mg</b>	<b>MgMggesAAS7.1</b>	<b>15.11.2001</b>	
<b>Mg</b>	<b>MgMggesIC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
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	MgMggeslCP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Mg	MgMggeslCP4.2	01.11.1998	30.06.2006
Mg	MgMggeslCP5.1	01.11.1998	01.10.2006
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP6.1</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP13.1</b>	<b>01.03.2004</b>	
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Mg</b>	<b>MgMggeslCP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
Mn	MnMngesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Mn	MnMngesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
<b>Mn</b>	<b>MnMngesAAS6.1</b>	<b>01.11.2001</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngesAAS7.1</b>	<b>15.11.2001</b>	
Mn	MnMngeslCP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Mn	MnMngeslCP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Mn	MnMngeslCP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Mn	MnMngeslCP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Mn	MnMngeslCP2.2	01.11.1998	30.06.2000
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP2.3</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
Mn	MnMngeslCP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Mn	MnMngeslCP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Mn	MnMngeslCP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Mn	MnMngeslCP4.2	01.11.1998	30.06.2006
Mn	MnMngeslCP5.1	01.11.1998	30.06.2000
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP5.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
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
<b>N</b>	<b>NNgesCFC4.2</b>	<b>01.12.1999</b>	<b>31.12.2003</b>
<b>N</b>	<b>NNgesCFC5.1</b>	<b>01.06.1999</b>	<b>30.11.1999</b>

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
<b>N</b>	<b>NNgesCNS5.1</b>	<b>20.08.2004</b>	
<b>N</b>	<b>NNgesTOC1.1</b>	<b>01.11.1999</b>	<b>01.12.1999</b>
<b>N</b>	<b>NNgesTOC2.1</b>	<b>01.12.1999</b>	<b>14.12.2007</b>
<b>N</b>	<b>NNgesTOC2.2</b>	<b>15.12.2007</b>	
<b>N</b>	<b>NNgesTOC3.1</b>	<b>28.08.2008</b>	
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
<b>N</b>	<b>NNH4CFC3.2</b>	<b>01.12.1999</b>	<b>31.12.2003</b>
<b>N</b>	<b>NNH4CFC4.1</b>	<b>01.06.1999</b>	<b>30.11.1999</b>
<b>N</b>	<b>NNH4CFC4.2</b>	<b>01.12.1999</b>	<b>15.02.2006</b>
<b>N</b>	<b>NNH4CFC4.3</b>	<b>15.01.2006</b>	<b>28.02.2007</b>
<b>N</b>	<b>NNH4CFC5.1</b>	<b>01.11.2004</b>	<b>28.02.2007</b>
<b>N</b>	<b>NNH4CFC6.1</b>	<b>01.03.2007</b>	
<b>N</b>	<b>NNH4CFC7.1</b>	<b>01.03.2007</b>	
N	NNH4IC1.1	01.08.1992	31.12.1998
<b>N</b>	<b>NNH4IC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
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
<b>N</b>	<b>NNO2IC2.1</b>	<b>01.01.2008</b>	
<b>N</b>	<b>NNO3CFC4.2</b>	<b>01.12.1999</b>	<b>31.12.2003</b>
<b>N</b>	<b>NNO3CFC5.1</b>	<b>01.06.1999</b>	<b>30.11.1999</b>
<b>N</b>	<b>NNO3CFC5.2</b>	<b>01.12.1999</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>N</b>	<b>NNO3CFC5.3</b>	<b>15.01.2006</b>	<b>28.02.2007</b>
<b>N</b>	<b>NNO3CFC5.4</b>	<b>01.03.2007</b>	
<b>N</b>	<b>NNO3CFC6.1</b>	<b>01.11.2004</b>	<b>28.02.2007</b>
<b>N</b>	<b>NNO3CFC6.2</b>	<b>01.03.2007</b>	
N	NNO3IC1.1	01.08.1992	31.12.1998

<b>N</b>	<b>NNO3IC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
Na	NaNagesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Na	NaNagesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
<b>Na</b>	<b>NaNagesAAS6.1</b>	<b>01.11.2001</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesAAS7.1</b>	<b>15.11.2001</b>	<b>01.03.2003</b>
<b>Na</b>	<b>NaNagesAAS7.2</b>	<b>01.03.2003</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesIC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
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
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP5.1</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP13.1</b>	<b>01.03.2004</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
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
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP3.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP14.1</b>	<b>01.09.2006</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP17.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
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
<b>P</b>	<b>PPO4IC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
<b>P</b>	<b>PPgeslCP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>01.04.2006</b>
<b>P</b>	<b>PPgeslCP7.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>P</b>	<b>PPgeslCP7.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>P</b>	<b>PPgeslCP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>01.05.2005</b>
<b>P</b>	<b>PPgeslCP8.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>P</b>	<b>PPgeslCP9.1</b>	<b>01.09.2003</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>P</b>	<b>PPgeslCP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>P</b>	<b>PPgeslCP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
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
<b>Pb</b>	<b>PbPbgesAAS8.1</b>	<b>01.02.2005</b>	
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
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP2.3</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>30.06.2006</b>
Pb	PbPbgeslCP3.1	01.11.1998	30.06.2000
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP3.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP8.1</b>	<b>10.03.2004</b>	
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP14.1</b>	<b>01.09.2006</b>	
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP17.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
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
<b>S</b>	<b>SSgesICP7.1</b>	<b>15.02.2003</b>	<b>31.08.2003</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP7.2</b>	<b>01.09.2003</b>	<b>31.12.2003</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	<b>31.08.2003</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP8.2</b>	<b>01.09.2003</b>	<b>31.12.2003</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP9.1</b>	<b>01.09.2003</b>	<b>31.12.2003</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP10.1</b>	<b>01.01.2004</b>	<b>01.04.2006</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP10.2</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>01.03.2008</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP10.3</b>	<b>01.03.2008</b>	
<b>S</b>	<b>SSgesICP11.1</b>	<b>01.01.2004</b>	<b>01.06.2005</b>
<b>S</b>	<b>SSgesICP11.2</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>S</b>	<b>SSgesICP12.1</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>S</b>	<b>SSgesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	
<b>S</b>	<b>SSgesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
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
<b>S</b>	<b>SSO4IC2.1</b>	<b>15.12.2007</b>	
S	SO4 berechnet	02.02.2000	
Ti	TiTigesICP1.1	01.11.1998	01.11.1999
Ti	TiTigesICP2.1	01.11.1998	30.06.2000
<b>Ti</b>	<b>TiTigesICP2.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Ti</b>	<b>TiTigesICP8.1</b>	<b>01.05.2005</b>	
<b>Ti</b>	<b>TiTigesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
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
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP2.3</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>01.10.2006</b>
Zn	ZnZngesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP3.2</b>	<b>01.07.2000</b>	<b>30.06.2006</b>
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP4.1</b>	<b>01.01.2001</b>	<b>01.10.2006</b>
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP8.1</b>	<b>10.03.2003</b>	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP14.1</b>	<b>01.09.2006</b>	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP15.1</b>	<b>01.10.2006</b>	

<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP16.1</b>	<b>01.02.2007</b>	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP17.1</b>	<b>01.10.2006</b>	





# **ELEMENTBESTIMMUNGSMETHODEN**

**Co - LF**



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP2.3	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2000

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1; DAN2.2		0,19	150

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D15.1.4.3 / D15.1.6.6
HFA-Code	D;4;2;3;1;9;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 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:

Die Elemente Ba, Cd, Mo und Ti stören durch Linienüberlagerung (Ba, Ti) oder in der Nähe liegende Linien (Cd, Mo) bei hoher Konzentration und die Elemente Cr und Fe stören durch einen strukturierten Untergrund. Für Ba, Fe und Ti werden diese Störungen durch rechnerische Inter-elementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren behoben. Bei den Elementen Cd, Cr und Mo kommt es nur bei hohen Konzentrationen des Störelements, die in der Regel nicht in den Probelösungen vorkommen, zu Störungen. Werden die im Anhang 1 genannten Konzentrationen der Störelemente überschritten, so sind die gemessenen Co-Gehalte falsch.

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.

<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
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP2.3	2

Co

### 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<sup>+</sup> der Fa. Cetac  
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung  
 Multipette der Fa. Eppendorf

### Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Yttrium (Y) Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5 % HNO<sub>3</sub>

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Co: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Co  
 1 ml davon wird in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO<sub>3</sub>, 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l  
 Cd, 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 HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 Stammlösungen. Es werden 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP2.3	3

Standardlösung ICPUT8: In einen 250 ml-Glaskolben 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 HNO<sub>3</sub>, 65 %, p.a versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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.

**Co**

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S6.3), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard ICPUT8 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Co.)

<u>Standards</u>	
Blank:	0,0 µg/l Co
ICPUT5:	100,0 µg/l Co
ICPUT8:	0,0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K21	20,0 µg/l Co

<u>Methode:</u>	ANULUT GBLUT EXTUT DANUT
Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Co 228,616 BG - OMG Blank ICPUT5 ICPUT8
<u>Bemerkungen:</u>	Untergrund- korrektur: -22 Interelement- korrektur bei Fe, Ti

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP2.3	4

Co

### 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.

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 HNO<sub>3</sub> konz. pro 20 ml Probe versetzt.

Schwermetallwasserproben (versetzt mit 1 ml HNO<sub>3</sub> konz. pro 100 ml Probe) werden mit 400 µl HNO<sub>3</sub> 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:

Probelösung	Faktor
Boden-Extrakte	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:

Die gemessenen Co-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 Co-Messung:

<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)
<b>Fe</b>	1	2	0,007*	-			
<b>Ti</b>	3	4	1,9078*	-			
<b>Ba</b>	5	6	0,126*	-			
<b>Cd</b>	7						1
<b>Cr</b>	8						1
<b>Mo</b>	9						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.

Abb. 1: Fe (100 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)    Abb. 2: IEC-Faktorenermittlung

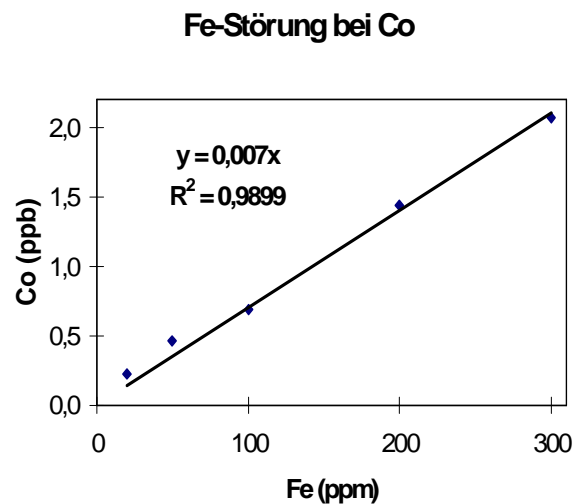
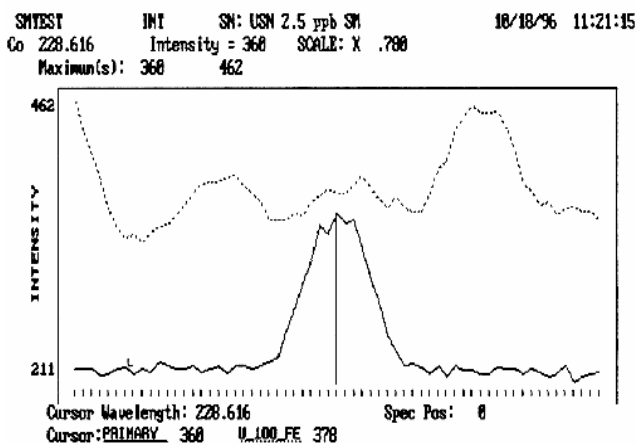


Abb.3: Ti (5 ppm) Störung bei Co (10 ppb)

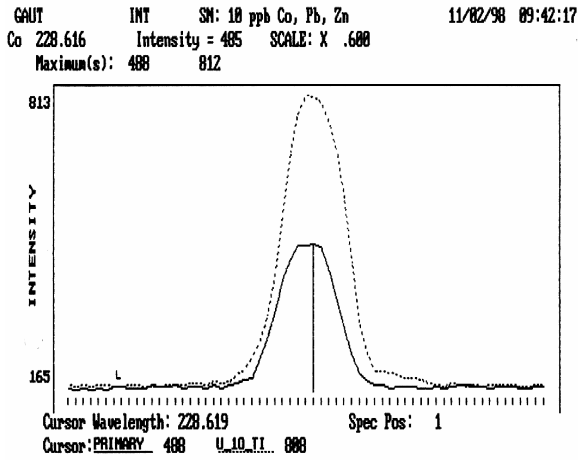


Abb.4: IEC-Faktorermittlung

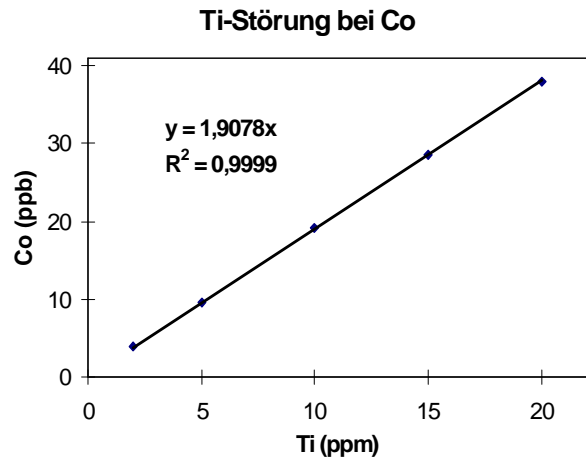


Abb.5: Ba (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

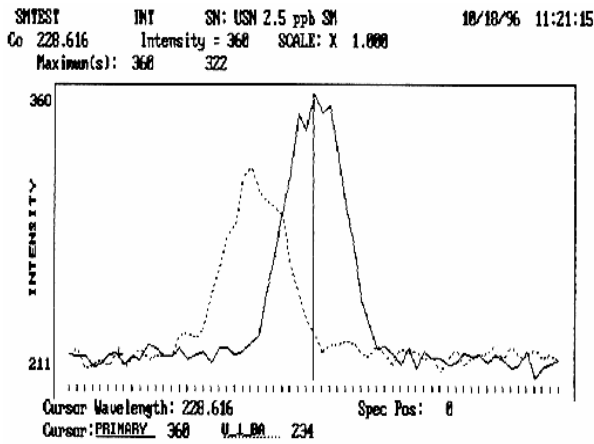


Abb.6: IEC-Faktorermittlung

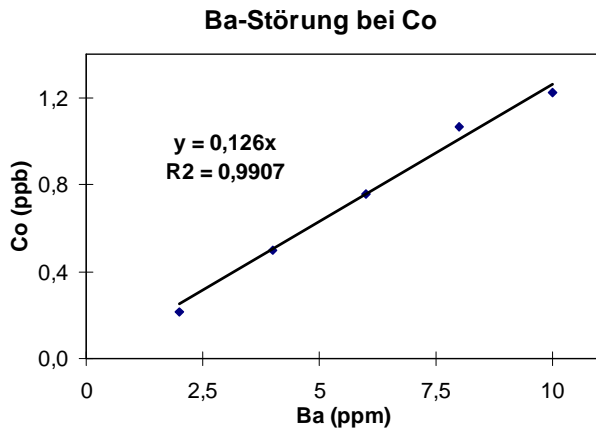


Abb.7 Cd (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

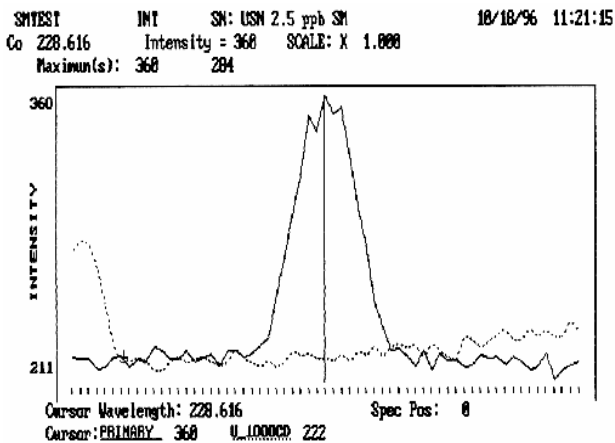


Abb.8: Cr (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

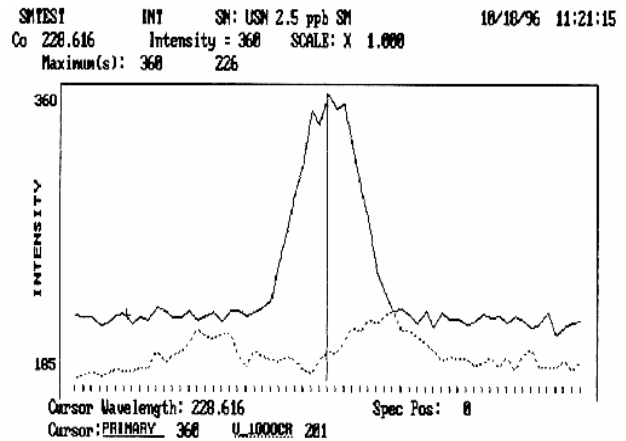
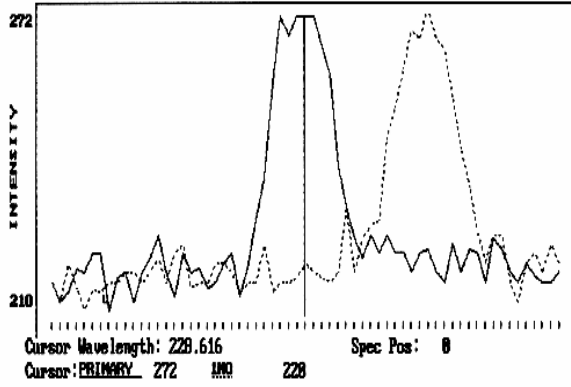




Abb.9: Mo (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

WAV INT SN: 2.5 ppb Co 04/15/99 08:22:24  
Co 228.616 Intensity = 272 SCALE: X 1.000  
Maximum(s): 272 274



Anhang Nr.

1

für

Co

Coges

ICP(sim)/USN

CoCogesICP2.3

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP3.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2000

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DANF1.1, DAN2.2, OAKW1.1	0,20	0,62	300

geeignet für:

Boden	DANF1.1, OAKW1.1
Humus	DANF1.1, DAN2.2, OAKW1.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D15.1.6.6
HFA-Code	D;4;2;3;1;9;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 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:**

Die Elemente Ba, Cd, Mo und Ti stören durch Linienüberlagerung (Ba, Ti) oder in der Nähe liegende Linien (Cd, Mo) bei hoher Konzentration und die Elemente Cr und Fe stören durch einen strukturierten Untergrund. Für Ba, Fe und Ti werden diese Störungen durch rechnerische Inter-elementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren behoben. Bei den Elementen Cd, Cr und Mo kommt es nur bei hohen Konzentrationen des Störelements, die in der Regel nicht in den Probelösungen vorkommen, zu Störungen. Werden die im Anhang 1 genannten Konzentrationen der Störelemente überschritten, so sind die gemessenen Co-Gehalte falsch.

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.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S10.1: 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
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP3.2	2

Co

### 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<sup>+</sup> der Fa. Cetac  
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung  
 Multipette der Fa. Eppendorf

### Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Yttrium (Y) Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5 % HNO<sub>3</sub>

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Co: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l  
 Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l  
 1 ml davon wird in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l Cd

Al, As, Ba, 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 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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.

Standardlösung HUGAKWUT7: In einen 250 ml-Flaskolben 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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP3.2	3

enthaltenden AAS-Standardlösung gegeben. Dazu kommen 0,125 ml der 1g/l enthaltenden As-Stammlösung. Es werden 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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.

Co

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S10.2), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard HUGAKWUT7 wird für die Mehrelementbestimmung benötigt. Er enthält kein Co):

<u>Standards</u>	
Blank:	0 µg/l Co
GAUT5	1000 µg/l Co
HUGAKWUT7	0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K22	50 µg/l Co

<u>Methode:</u>	KWUT GAUT DANHUT
Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Co 228,616 BG - OMG Blank GAUT5 HUGAKWUT7
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> -22 Interelement- korrektur bei Ba, Fe und Ti

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)/USN	CoCogesICP3.2	4

Co

### 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. 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 für den umgebauten Probengeber TJA 300 werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Königswasseraufschluß-Lösungen (KWUT) von Bodenaufschlüssen werden mit einem Diluter 1:10 verdünnt und anschließend mit einer Multipette 225 µl HNO<sub>3</sub> konz. zugesetzt.

Königswasseraufschlußlösungen (KWUT) von Humusaufschlüssen werden mit einem Diluter 1:5 verdünnt.

Gesamtaufschlußlösungen (GAUT) von Bodenaufschlüssen werden mit 2 %iger HNO<sub>3</sub> 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

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Co-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 Co-Messung:

<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)
<b>Fe</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>0,007*</b>	-			
<b>Ti</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>1,9078*</b>	-			
<b>Ba</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>0,126*</b>	-			

\* 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: Fe (100 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

Abb. 2: IEC-Faktorermittlung

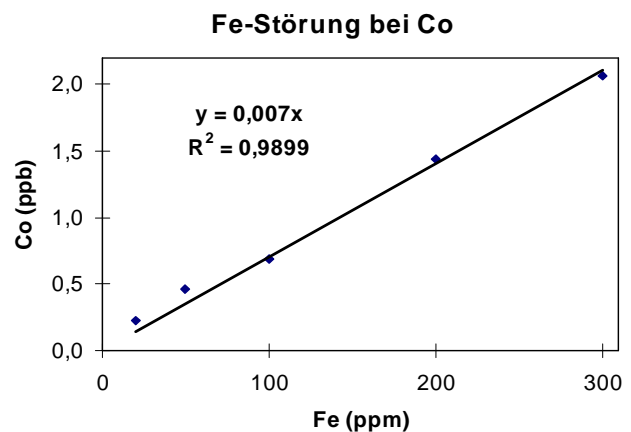
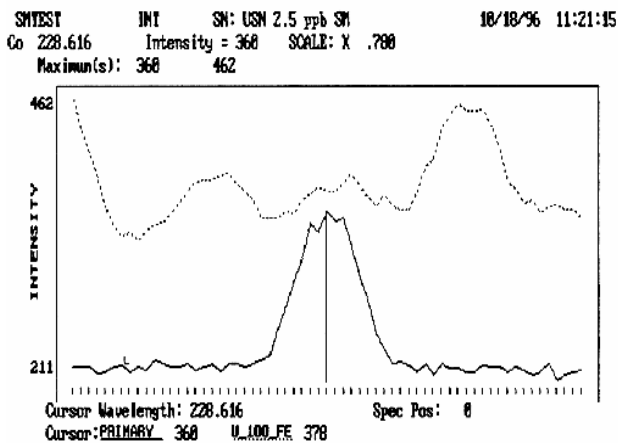


Abb.3: Ti (10 ppm) Störung bei Co (10 ppb)

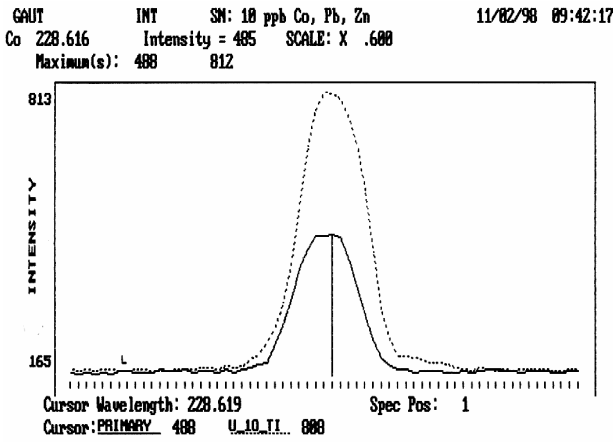


Abb.4: IEC-Faktorermittlung

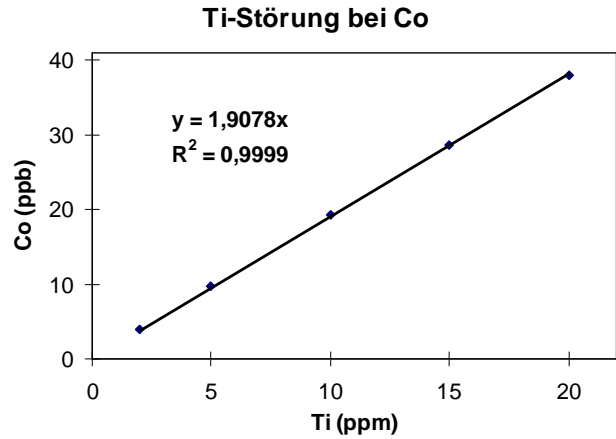


Abb.5: Ba (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

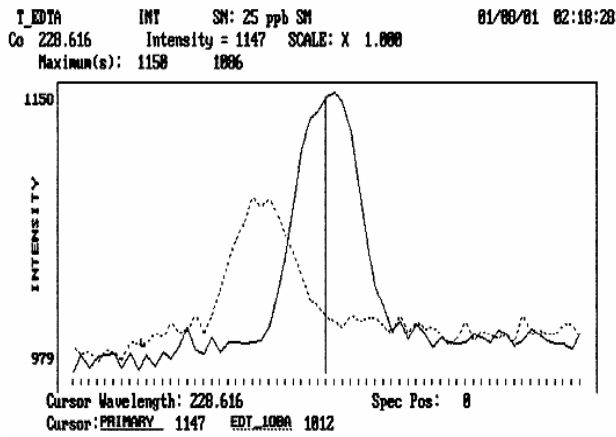


Abb.6: IEC-Faktorermittlung

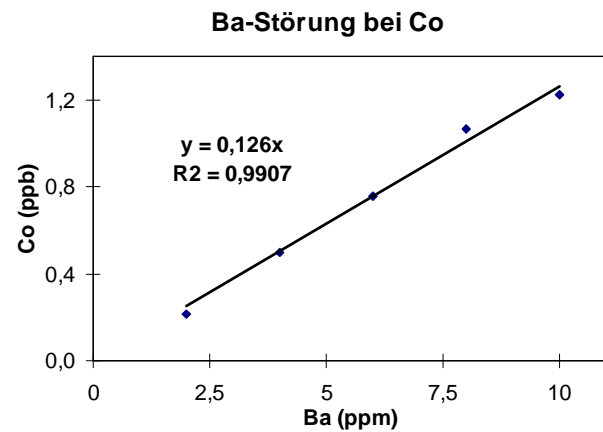


Abb.7 Cd (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

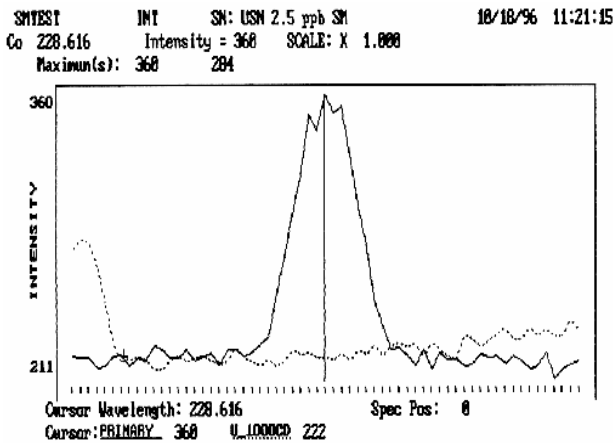


Abb.8: Cr (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

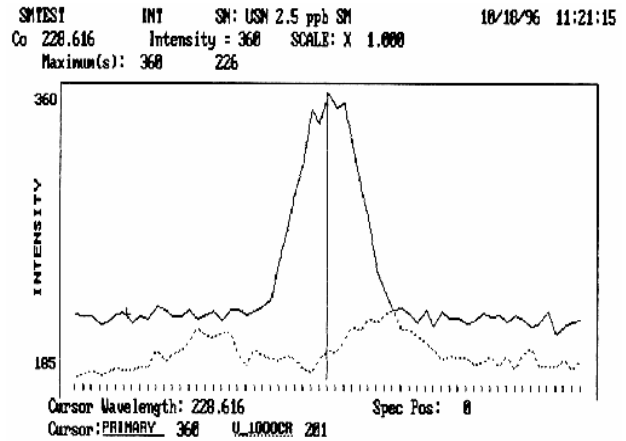
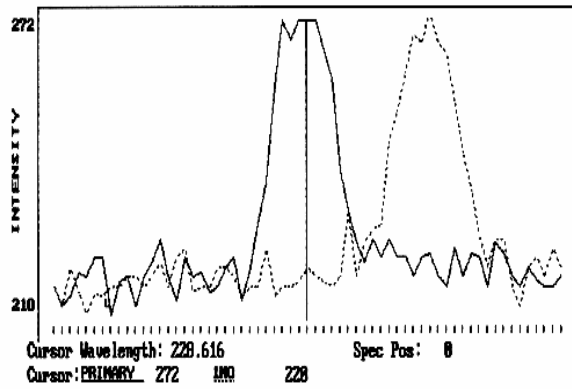




Abb.9: Mo (1 ppm) Störung bei Co (2,5 ppb)

MMT INT SN: 2.5 ppb Co 04/15/99 08:22:24  
Co 228.616 Intensity = 272 SCALE: X 1.000  
Maximum(s): 272 274



Anhang Nr.

1

für

Co

Coges

ICP(sim)/(USN)

CoCogesICP3.2

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2001

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	2	7	300

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;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 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:

Die Elemente Ba und Ti stören durch Linienüberlagerung. Das Element Fe stört 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP4.1	2

Co

### 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 H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Co: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l  
 As, Ba, Cd, Cr, 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP4.1	3

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S12.1), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard EDTA2 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Co):

**Co**

<u>Standards</u>	
Blank:	0 µg/l Co
EDTA1:	1000 µg/l Co
EDTA2:	0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	400 µg/l Co

<u>Methode:</u>	EDTA
Linie:	Co
Wellenlänge:	228,616
Messbereich [µg/l]:	BG - OMG
<u>Standards:</u>	Blank EDTA1 EDTA2
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> -22 <u>Interelement-</u> <u>Korrektur</u> bei Ba, Fe und Ti

### 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP4.1	4

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Co-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.

**Co**

## Linienstörungen und ihre Korrektur

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Co-Messung:

<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)
<b>Fe</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>0,004*</b>	-			
<b>Ti</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>1,9941*</b>	-			
<b>Ba</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>0,126*</b>	-			

\* 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: Fe (250 ppm) Störung bei Co (25 ppb)

Abb. 2: IEC-Faktorermittlung

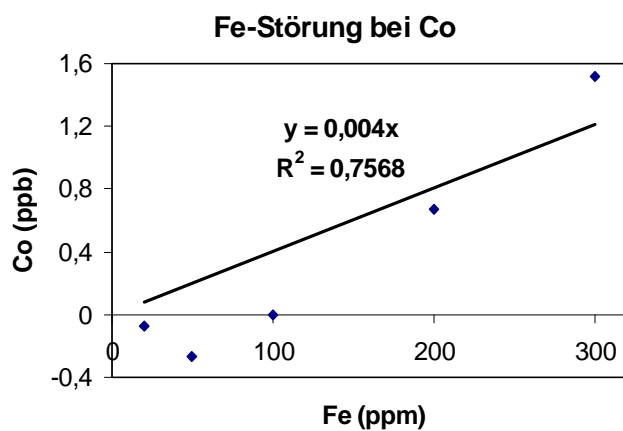
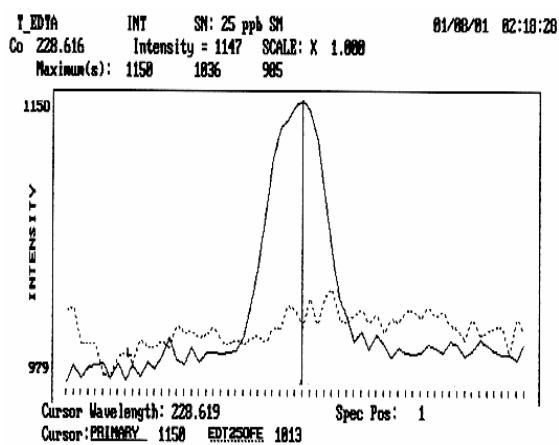


Abb.3: Ti (20 ppm) Störung bei Co (25 ppb)

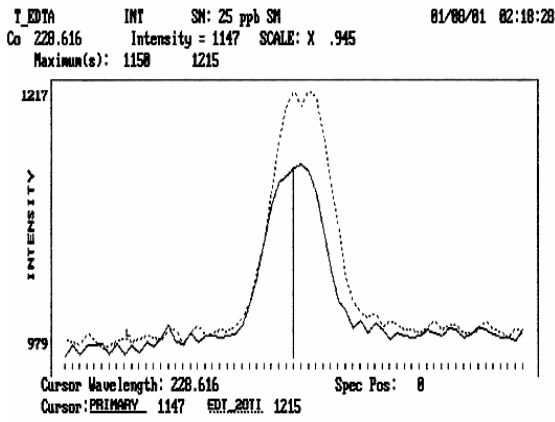


Abb.4: IEC-Faktorermittlung

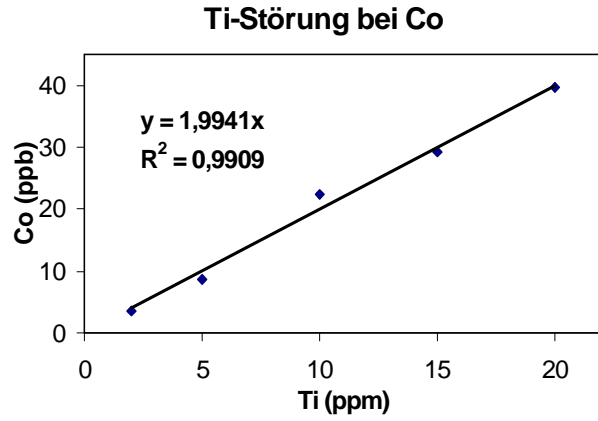


Abb.5: Ba (10 ppm) Störung bei Co (25 ppb)

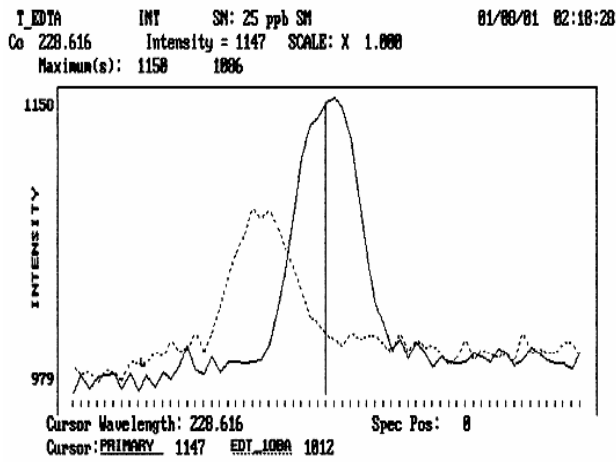
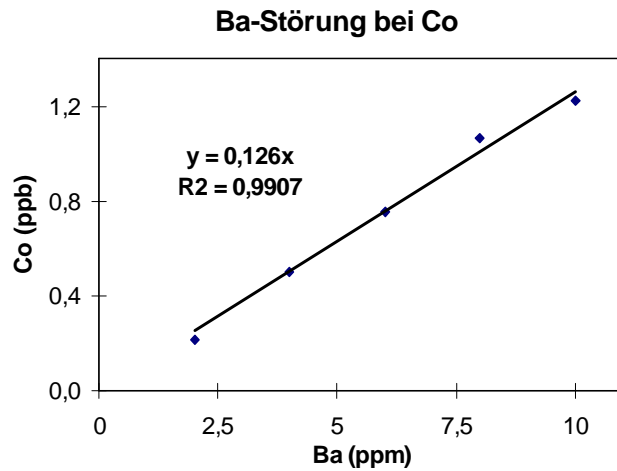


Abb.6: IEC-Faktorermittlung





Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP8.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 10.03.2003

**K O B A L T**

**Co**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,89	2,96	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	D15.1.6.6
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 Ti stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis ermittelter Korrekturfaktoren behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse sowie Störungen durch Linien des Elementes Barium 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP8.1	2

Co

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, Ba, Cd, 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 HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP8.1	3

**Co**

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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Co
A1SM	1000 µg/l Co
A2SM	0,0 µg/l Co
A3SM	0,0 µg/l Co
A4	0,0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100 µg/l Co

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Co 228.616 BG – 1500 Blank A1SM
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP8.1	4

**Co**

### **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 Probenzuführung 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 Co-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

## Linienstörungen und ihre Korrektur:

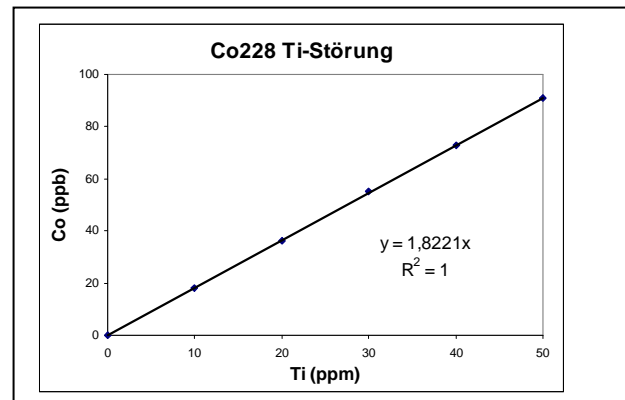
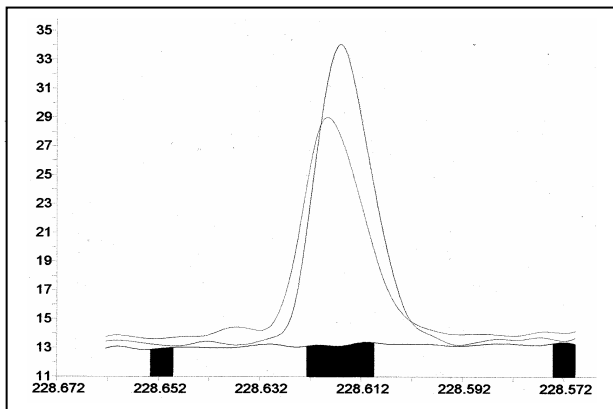
Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bei der Co-Messung:

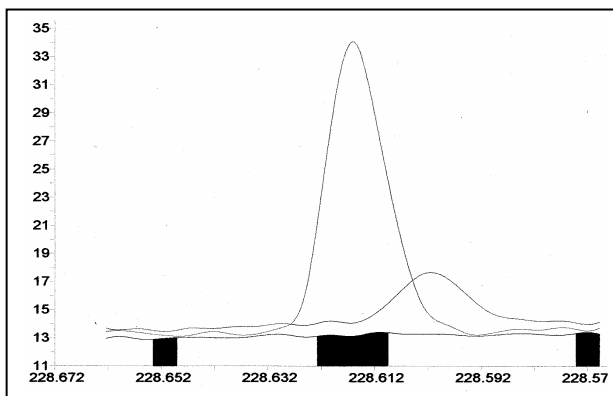
<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<u>Korrekturen:</u>		
		Interelementkorrektur		
		Faktor- ermittlung (Abb.)	Korrektur- faktor 1	Korrektur- faktor 2
<b>Ti</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1,82221</b>	<b>--</b>

Ti (50 ppm) Störung bei Co228.616 (100 ppb)

Abb. 2: IEC-Faktorermittlung



Ba (8 ppm) Störung bei Co228.616 (100 ppb)



Anhang Nr.

1

für

Co

Cdges

ICP(sim)

CoCogesICP8.1

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP14.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.09.2006

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, DAN2.2	0,06	0,21	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:**

Das Element Titan stört 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. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Schwankungen in der Aerosolerzeugung werden durch Messung mit internem Standard beseitigt.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Anhang 2: Gerätevergleich Trace Analyzer / iCAP6500 Sammelanhang S18.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Gerätekurzanleitung 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP14.1	2

**Co**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT<sup>+</sup> 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Y-Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5% HNO<sub>3</sub>

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O 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 % HNO<sub>3</sub> suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Co: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Co  
 Co: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Co  
 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 4 ppm Al und Ti



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP14.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S18.1), verwendet:

**Co**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Co
SM 1	20,0 µg/l Co
IEC	0,0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K25	20,0 µg/l Co

<u>Methode:</u>	ANULLSM DAN2.2
Element:	Co
Wellenlänge:	228.616
Messbereich [µg/l]:	BG – 50
<u>Standards:</u>	Blank SM 1
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite 3 Pixelhöhe 1 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP14.1	4

**Co**

### Durchführung:

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

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur pro 20 ml Probe versetzt. Als Verdünnungsfaktor wird in die zu erstellende Probengebertabelle 1,02 eingegeben (siehe Gerätekurzanleitung ICP4.1).

### Qualitätskontrolle:

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

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:

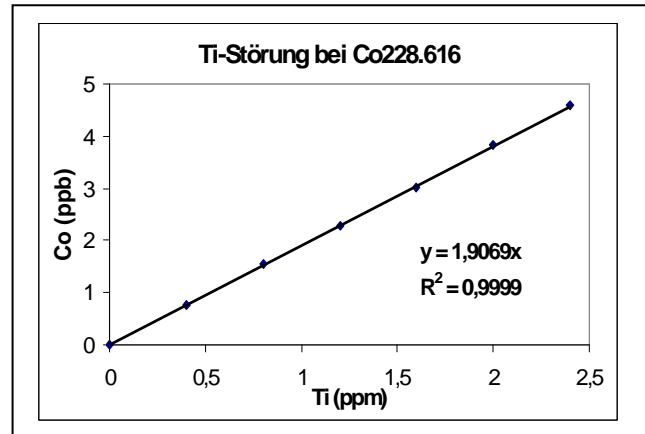
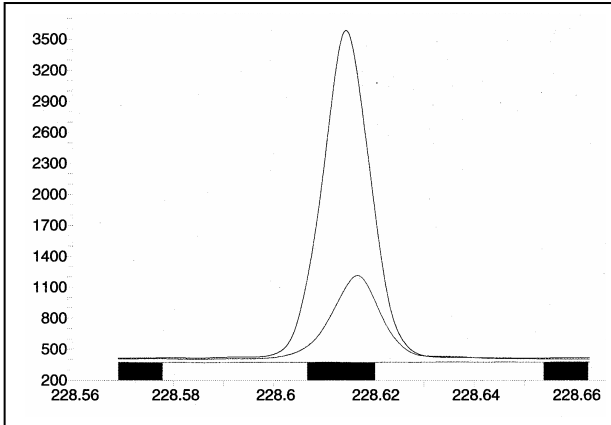
Die gemessenen Co-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

## Linienstörung und ihre Korrektur:

Co

Ti (2,4 ppm) Störung bei Co228.616 (20 ppb)

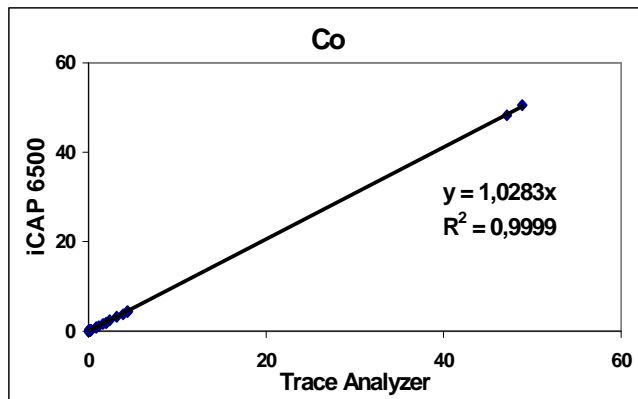
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 1,9069)



Der Interelementkorrekturfaktor muss in regelmäßigen Abständen angepasst werden.

**Gerätevergleich Trace Analyzer / iCAP 6500****Co**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CoCogesICP2.3 und der hier beschriebenen Methode an der Serie 2006W042.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP15.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,18	0,56	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D15.1.6.6
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 Titan 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 ICP-Trace / 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP15.1	2

Co

### 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

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Co: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Co  
 Co: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Co  
 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP15.1	3

**Co**

Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP15.1	4

**Co**

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Co
DAN 1	40,0 µg/l Co
DAN 2	20,0 µg/l Co
DAN 3	80,0 µg/l Co
DAN 4	60,0 µg/l Co
DAN 5	0,0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K26	20,0 µg/l Co

<u>Methode:</u>	DAN2.2
<u>Element:</u>	Co
<u>Wellenlänge:</u>	228.616
<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 HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP15.1	5

### **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 %

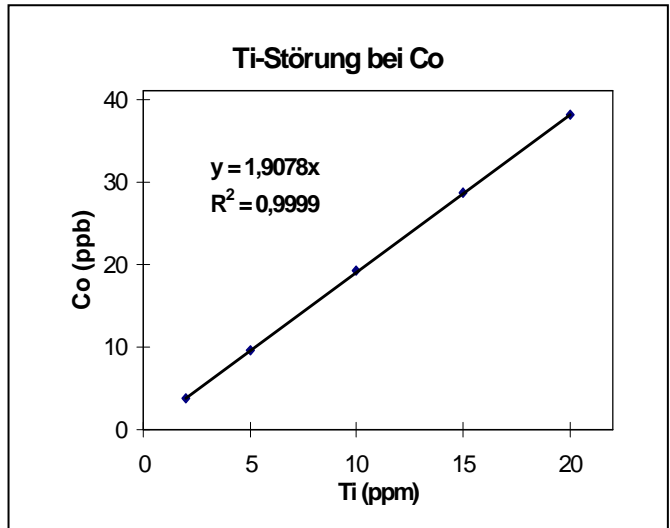
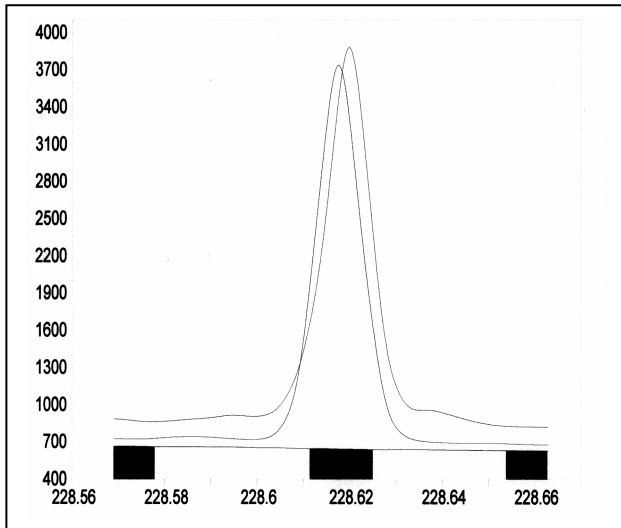
### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Co-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 (10 ppm) Störung bei Co228.616 (20 ppb)

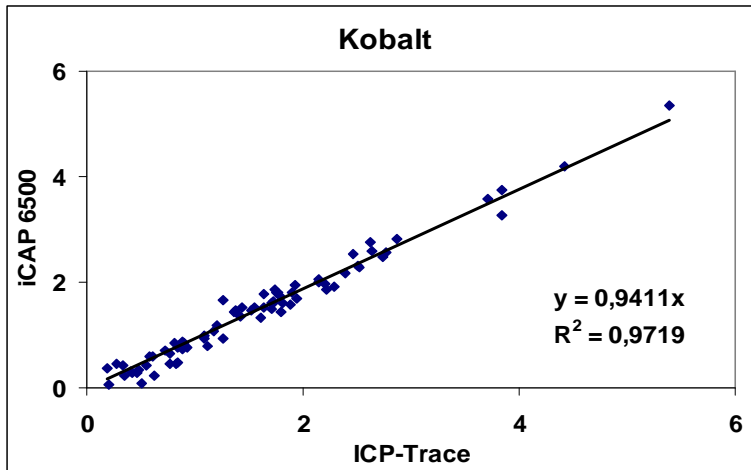
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 1,9078)

**Co**

Die Interelementkorrekturfaktoren müssen in regelmässigen Abständen angepasst werden.

**Gerätevergleich Trace-Analyzer / iCAP 6500:****Co**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CoCogesICP2.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).



Anhang Nr.

2

für

Co

Coges

ICP(sim)

CoCogesICP15.1

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP16.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.02.2007

**K O B A L T**

**Co**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,29	0,94	300

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	D15.1.6.6
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 Titan stört 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP16.1	2

**Co**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Co: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Co  
 Co: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Co  
 Al, As, Ca, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg,  
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP16.1	3

Co

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP16.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

**Co**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Co
GA1	100,0 µg/l Co
GA2	200,0 µg/l Co
GA3	0,0 µg/l Co
GA4	0,0 µg/l Co
GA5	300,0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100,0 µg/l Co

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Co 228.616 axial BG – OMG Blank GA1 GA2 GA5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP16.1	5

**Co**

### **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, ISE974 Lösung, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %

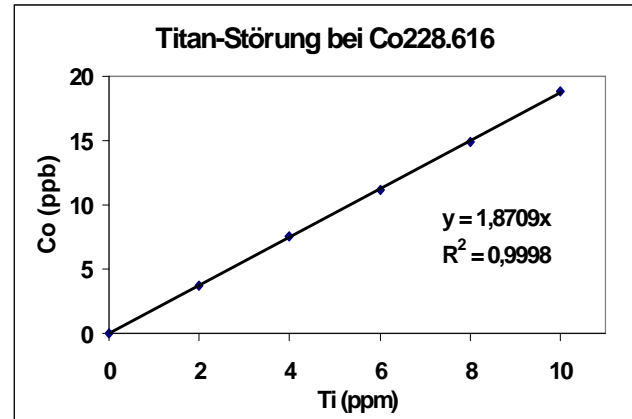
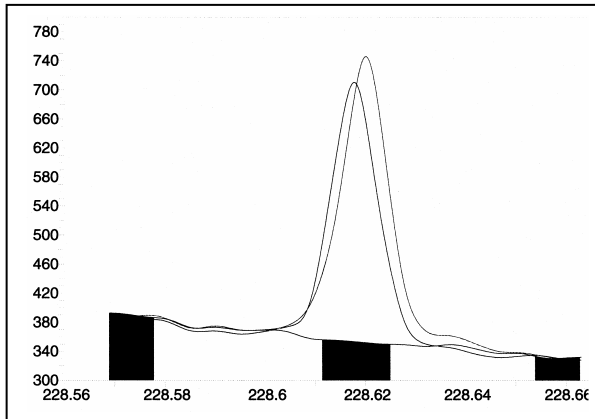
### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Linienstörungen und ihre Korrektur:****Co**

Ti (10 ppm) Störung bei Co228.616 (20 ppb)

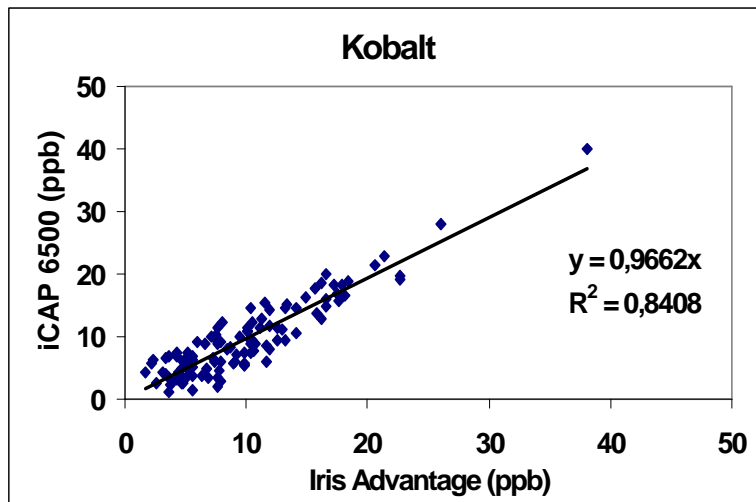
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 1,8709)



Der Interelementkorrekturfaktor muss in regelmässigen Abständen angepasst werden.

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

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CoCogesICP8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007.



Anhang Nr.

2

für

Co

Coges

ICP(sim)

CoCogesICP16.1

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP17.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	1,4	4,5	3000

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D15.1.4.3
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 Titan 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP17.1	2

**Co**

### 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 (Titrplex 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 Titrplex III gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Co: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Co  
 Cd, 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
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP17.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S21.1), verwendet:

**Co**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Co
EDTA 1	2000,0 µg/l Co
EDTA 2	0,0 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	200,0 µg/l Co

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
<u>Element:</u>	Co
<u>Wellenlänge:</u>	228.616
<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: 3 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 0,1 m EDTA-Lösung angesetzt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP17.1	4

**Co**

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

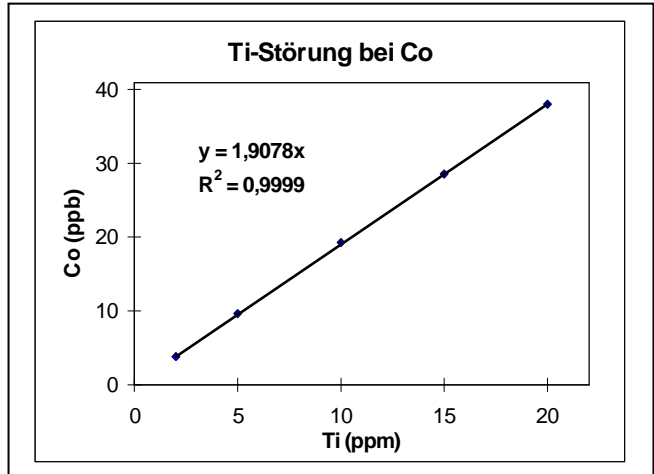
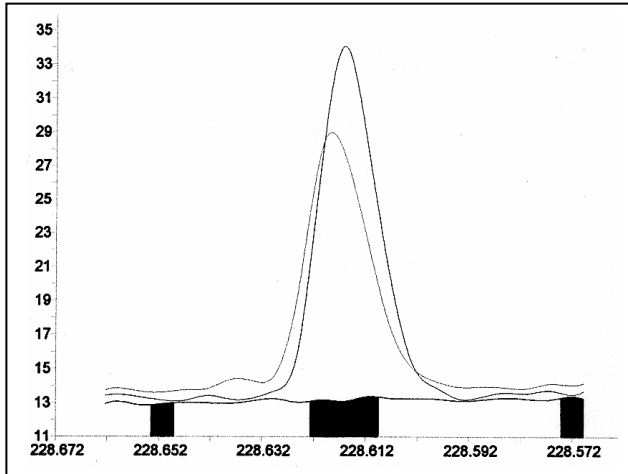


## Linienstörung und ihre Korrektur:

Co

Ti (40 ppm) Störung bei Co228.616 (100 ppb)

IEC-Faktorermittlung (Faktor = 1,9078)



Anhang Nr.

1

für

Co

Coges

ICP(sim)

CoCogesICP17.1

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2001

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	1,3	4	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;-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 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:**

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP4.1	2

**Cr**

### 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 H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cr: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l  
 As, Ba, Cd, 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP4.1	3

**Cr**

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S12.1), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard EDTA2 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Cr):

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cr
EDTA1:	1000 µg/l Cr
EDTA2:	0 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	400,0 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	EDTA
Linie:	Cr
Wellenlänge:	205,550
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank EDTA1 EDTA2
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +24

### 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP4.1	4

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Cr-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.

**Cr**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP8.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 10.3.2003

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	1,67	3,85	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	D14.1.6.5
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 sowie Störungen durch Linien des Elementes Fe 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP8.1	2

**Cr**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, Ba, Cd, Co, 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 HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP8.1	3

**Cr**

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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cr
A1SM	1000 µg/l Cr
A2SM	0,0 µg/l Cr
A3SM	0,0 µg/l Cr
A4	0,0 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Linie: Wellenlänge: Messbereich µg/l]: <u>Standards:</u>	Cr 205.552 BG – 1500 Blank A1SM
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 15 Pixelanzahl:1

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP8.1	4

**Cr**

### **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

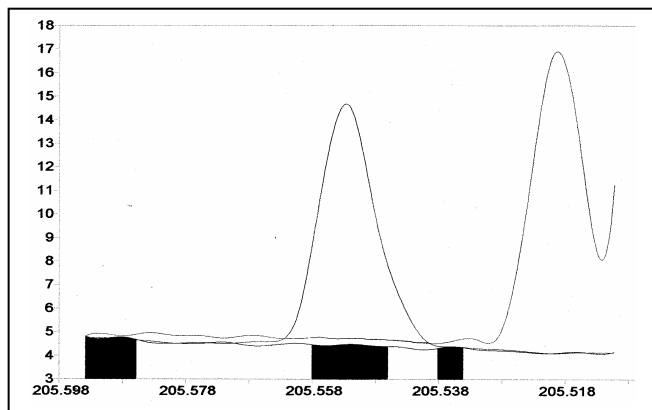
### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Cr-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 (100 ppm) Störung bei Cr205.552 (100 ppb)

**Cr**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP8.1
----	-------	----------	---------------

Cr

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP14.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.09.2006

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, DAN2.2	0,04	0,13	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>
Anhang 1: Gerätevergleich Trace Analyzer / iCAP6500	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002
Sammelanhang S18.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987
Gerätekurzanleitung ICP4.1	
Kurzanleitung ICP-DV2.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP14.1	2

**Cr**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT<sup>+</sup> 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Y-Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5% HNO<sub>3</sub>

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O 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 % HNO<sub>3</sub> suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cr: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cr  
 Cr: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cr  
 Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, Co, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 4 ppm Al und Ti

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP14.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S18.1), verwendet:

**Cr**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cr
SM 1	20,0 µg/l Cr
IEC	0,0 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>	
K25	20,0 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	ANULLSM DAN2.2
Element:	Cr
Wellenlänge:	205.552
Messbereich [µg/l]:	BG – 50
<u>Standards:</u>	Blank SM 1
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite 3 Pixelhöhe 1 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP14.1	4

**Cr**

### **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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur pro 20 ml Probe versetzt. Als Verdünnungsfaktor wird in die zu erstellende Probengebertabelle 1,02 eingegeben (siehe Gerätekurzanleitung ICP4.1).

### **Qualitätskontrolle:**

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

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:**

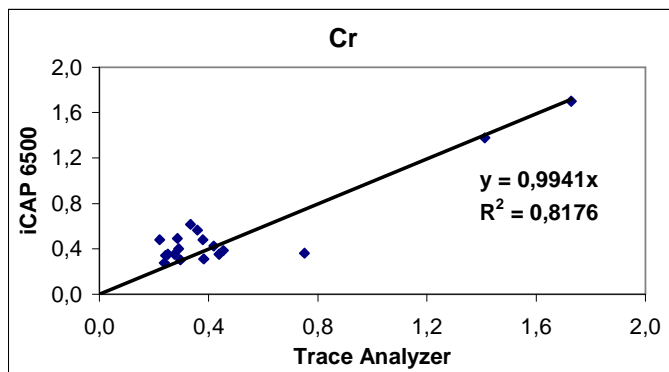
Die gemessenen Cr-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.



## Gerätevergleich Trace Analyzer / iCAP 6500

Cr

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CrCrgesICP2.2 und der hier beschriebenen Methode an der Serie 2006W042.



Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP14.1
----	-------	----------	----------------

Cr

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP15.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,2	0,62	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D14.1.6.5
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:

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 ICP-Trace / 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP15.1	2

**Cr**

### 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

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cr: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cr  
 Cr: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cr  
 Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, Co, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP15.1	3

**Cr**

Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP15.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

**Cr**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cr
DAN 1	40,0 µg/l Cr
DAN 2	20,0 µg/l Cr
DAN 3	60,0 µg/l Cr
DAN 4	80,0 µg/l Cr
DAN 5	0,0 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>	
K26	20,0 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	DAN2.2
Element:	Cr
Wellenlänge:	205.552
Plasmabeobachtung:	axial
Messbereich [µg/l]:	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 HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP15.1	5

**Cr**

### **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"):

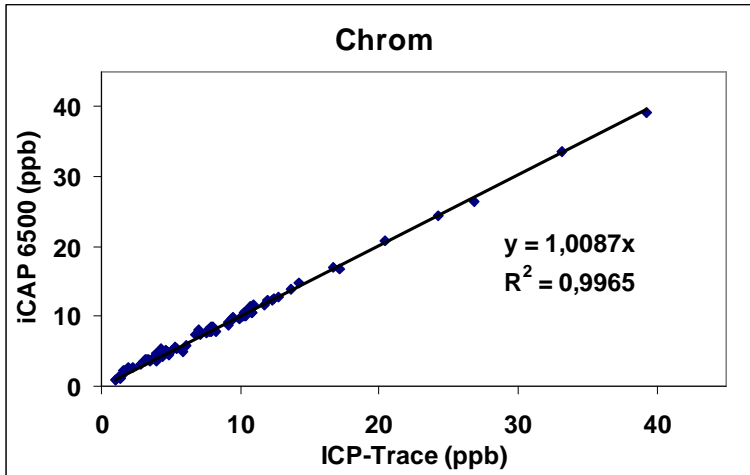
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 4 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ: erlaubte Abweichung 10 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Gerätevergleich Trace-Analyzer / iCAP 6500:****Cr**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CrCrgesICP2.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).





Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP16.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.02.2007

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,18	0,61	500

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	D14.1.6.5
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:

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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP16.1	2

**Cr**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cr: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cr  
 Cr: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cr  
 Al, As, Ca, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg,  
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, Co, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP16.1	3

Cr

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP16.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

**Cr**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cr
GA1	100,0 µg/l Cr
GA2	200,0 µg/l Cr
GA3	0,0 µg/l Cr
GA4	0,0 µg/l Cr
GA5	400,0 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100,0 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Cr 205.552 axial BG – OMG Blank GA1 GA2 GA5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP16.1	5

**Cr**

### **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. 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"):

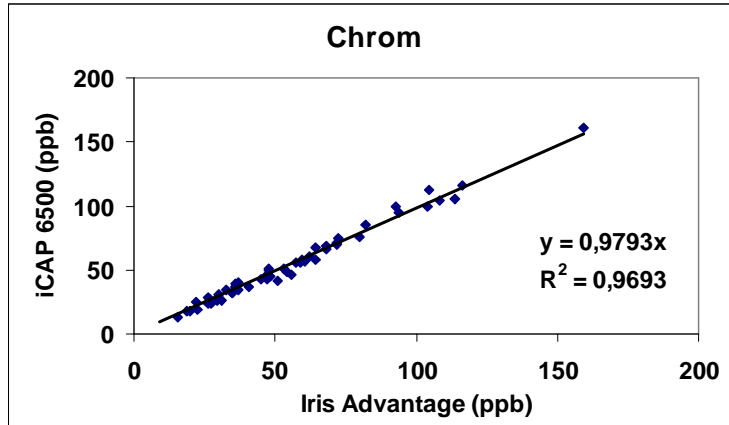
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung,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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Cr-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:****Cr**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CrCrgesICP8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP17.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	2,3	7,2	3000

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D14.1.4.3
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:**

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 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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP17.1	2

**Cr**

### 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 (Titrplex 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 Titrplex III gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cr: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cr  
 Cd, Co,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
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP17.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S21.1), verwendet:

**Cr**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cr
EDTA 1	2000,0 µg/l Cr
EDTA 2	0,0 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	200,0 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
<u>Element:</u>	Cr
<u>Wellenlänge:</u>	205.552
<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:2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl:1

Der Blank wird in 0,1 m EDTA-Lösung angesetzt.

**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"):

<b>Qualitätskontrolle</b>	<b>Methode</b>	<b>Durchführung</b>
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 Cr-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
Cu	Cuges	AAS(G)	CuCugesAAS8.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.02.2005

## KU P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1	0,16	0,50	20

geeignet für:

Boden	DANF1.1, OAKW1.1
Pflanze	DAN2.2
Humus	DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38406-7
HFA	D32.1.4.3, D32.1.6.4
HFA-Code	D;2;1;4;2;-1;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 Salzurückstände kann durch Untergrundkompensation nach dem Zeeman-Verfahren beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(G) 2.1 Kurzanleitung AAS-DV3.1	B. Welz: Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik 1+2 Weinheim, 1984

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	AAS(G)	CuCugesAAS8.1	2

**Cu**

### Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer Analytic Jena AAS ZEE nit 600s

Probengeber MPE 60

Querbeheiztes Graphitrohr aus Pyrokohlenstoff, mit eingesetzter Gabelplattform aus Pyrokohlenstoff

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur (Fa. Merck).

### Lösungen:

---

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, 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 HNO<sub>3</sub> suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 5 µg/l Cd, 20 µg/l Cu, 150 µg/l Pb.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	AAS(G)	CuCugesAAS8.1	3

**Cu**

**Einzelbestimmung:**

**Mehrelementbestimmung:**

<u>Standardreihe</u>	
	[µg/l]
Blank:	0,0
Std. 1:	6,0
Std. 2:	12,0
Std. 3:	18,0
Std. 4:	24,0
Std. 5:	30,0
Rekalibrationsstandard	24,0

	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)	15 µg/l Cu

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (G) 1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode CuCugesAAS8.1 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:**

Der entsprechende Mittelwert der gemessenen Cd-Konzentrationen wird in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen.

**Geräteparameter AAS(Fl) Analytic Jena ZEE nit 600s****Spektrometer**

Linie	324.8	Spalt	0.8 nm
Lampen-Typ	HKL	Lampenstrom	3.0 mA
Integrations-Art	Integralwert	Integr. Zeit	6.4 s
PMT	286.0 V	Feldmodus	2-Feld
AZ-Zeit	4.8 s	Peak-Glättung	4/5
Verzögerung	0 s		
Feldstärke (Max)	1.0 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	20.8	Max	Stopp		
2	Trocknen	90	20	15	16	Max	Stopp		
3	Trocknen	100	20	15	16	Max	Stopp		
4	Pyrolyse	600	500	15	18	Max	Stopp		
5	AZ*	600	0	6	6	Stopp	Stopp	0	5.7
6	Atomisieren	2000	1500	4	6.1	Stopp	Stopp		
7	Ausheizen	2300	1000	3	5.8	Max	Stopp		

**Probengeber**

Probengeber	MPE 60	Teller-Typ	89 Positionen
Arbeitsweise	kontinuierlich	Spülen	nach jeder Probe
Spülzyklen	2	Injekt. Volumen	20 µl
		Ablagetiefe	-1.4 mm
Geschwindigkeit	3	Verdünnungs-Meth.	im Graphitrohr
Verdünnung	automat. Verdünnung		
Vor Verdünnung	keine Wiederholung		
Modifikator 1	aus		
Modifikator 2	aus		
Modifikator 3	---	thermische Vorbeh.	aus

**C-Parameter**

QC-Art	Konz.-Kontrolle		--
QC Kontrollpr. 1	K30	QC Kontrollpr. 2	--
Konz.	15.0 µg/L	Konz.	--
Fehlergrenze	± 5 %	Fehlergrenze	--
Messwiederh.	Ein	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

**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.	1
Kalib.Statistik	Mittelwert	Messzyklen	2
		Leerzyklen	0
Stammlösung 1	30.0 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	2
Sign.Niveau	99 %	Leerzyklen	0
Grubbs-Stat.	---		

Anhang Nr.

1

für

Cu

Cuges

AAS(G)

CuCugesAAS8.1

Cu



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)/USN	CuCugesICP3.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2000

## K U P F E R

**Cu**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DANF1.1, DAN2.2, OAKW1.1	0,08	0,27	750

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	32.1.6.6
HFA-Code	D;4;2;3;1;2;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 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:**

Die Elemente Co, Fe und Mo stören durch Linienüberlagerung (Mo) oder in der Nähe liegende Linien (Co, Fe) bei hoher Konzentration. Für Fe wird diese Störung durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren behoben. Werden die im Anhang 1 genannten Konzentrationen der Störelemente überschritten, so sind die gemessenen Cu-Gehalte falsch.

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.

<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
Cu	Cuges	ICP(sim)/USN	CuCugesICP3.2	2

**Cu**

### 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<sup>+</sup> der Fa. Cetac  
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung  
 Multipette der Fa. Eppendorf

### Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Yttrium (Y) Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5 % HNO<sub>3</sub>

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
 Yttrium/Cäsium-Lösung: 0,63 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 50 ml Yttrium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l  
 Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l  
 1 ml davon wird in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l Cd  
 Al, As, Ba, Cr, Co, 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 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)/USN	CuCugesICP3.2	3

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 HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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.

**Cu**

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S10.2), für die verschiedenen Methoden verwendet. Der Standard HUGAKWUT7 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Cu :

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cu
GAUT5	500,0 µg/l Cu
HUGAKWUT7	0,0 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>	
K22	100,0 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	KWUT GAUT DANHUT
Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Cu 324,754 BG - OMG Blank GAUT5 HUGAKWUT7
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> +24 Interelem.- Korrektur bei Fe

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)/USN	CuCugesICP3.2	4

Cu

### 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. 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 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 HNO<sub>3</sub> konz. zugesetzt.

Königswasseraufschlußlösungen (KWUT) von Humusaufschlüssen werden mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Gesamtaufschlußlösungen (GAUT) von Bodenaufschlüssen werden mit 2 %iger HNO<sub>3</sub> 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

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cu-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 Cu-Messung:

<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)
<b>Fe</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>0,0096*</b>	<b>--</b>			
<b>Co</b>	<b>3</b>						<b>2</b>
<b>Mo</b>	<b>4</b>						<b>0,1</b>

\* 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: Fe (20 ppm) Störung bei Cu (2,5 ppb)

Abb. 2: IEC-Faktorermittlung

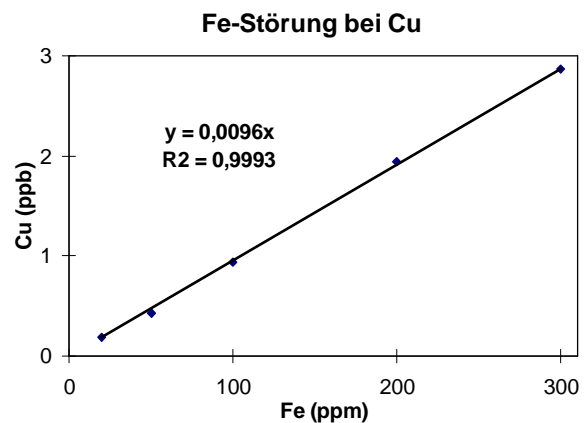
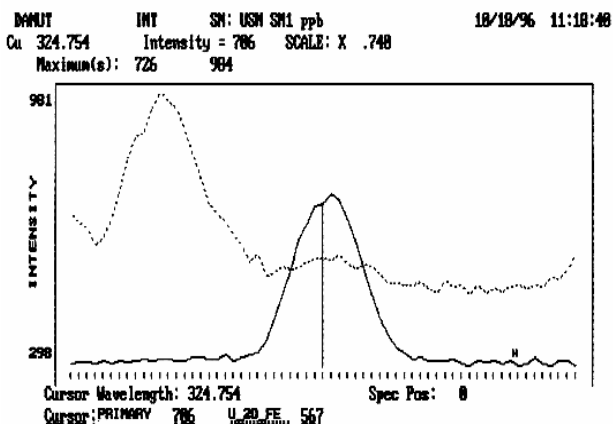
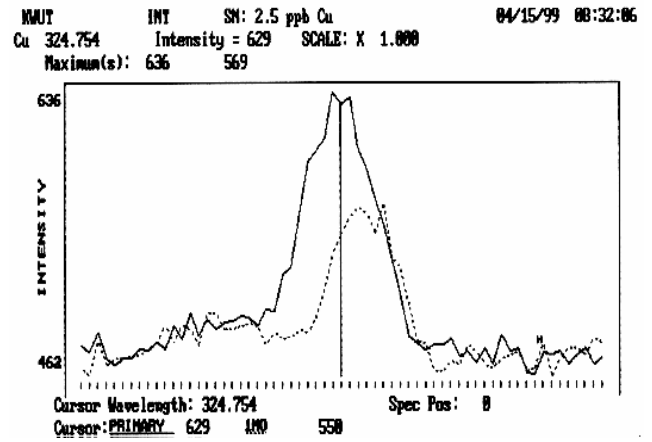
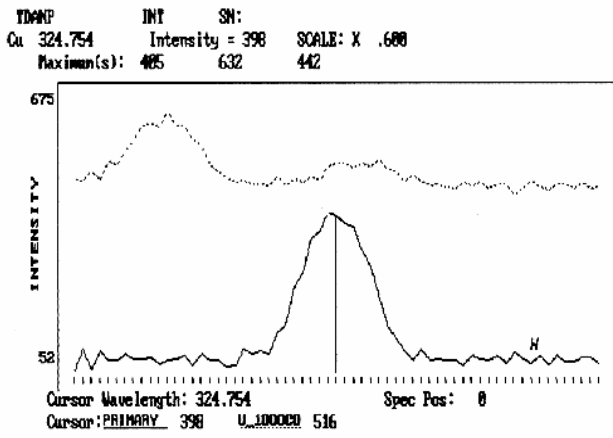


Abb.3: Co (1000 ppb) Störung bei Cu (10 ppb)

Abb.4: Mo (1 ppm) Störung bei Cu (2,5 ppb)



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2001

## K U P F E R

**Cu**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	1	4	1500

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D32.1.5.1
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:

Das Element Fe stört durch eine in der Nähe liegende Linie bei hoher Konzentration. Wird die in Anhang 1 genannte Konzentration von Fe überschritten, so sind die gemessenen Cu-Werte falsch. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP4.1	2

**Cu**

### 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 H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l  
 As, Ba, Cd, Cr, Co, 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.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S12.1), für die verschiedenen Methoden verwendet. (Der Standard EDTA2 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Cu.):



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP4.1	3

**Cu**

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cu
EDTA1	1000 µg/l Cu
EDTA2	0 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	400,0 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
Linie:	Cu
Wellenlänge:	324,754
Messbereich [µg/l]:	BG - OMG
<u>Standards:</u>	Blank EDTA1 EDTA2
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +24

### **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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Cu-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.

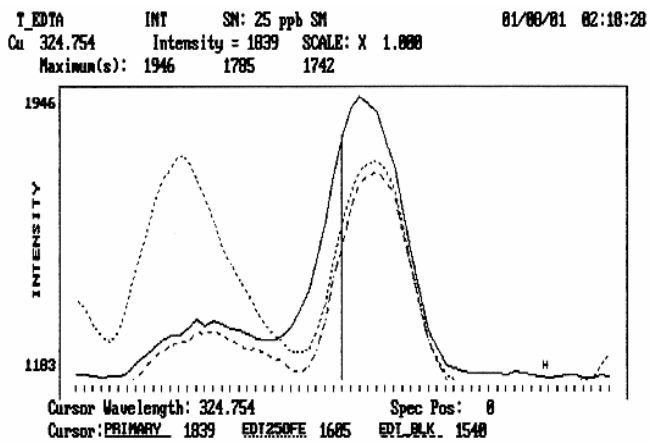
## Linienstörungen und ihre Korrektur

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Cu-Messung:

<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<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)
<b>Fe</b>	<b>1</b>						<b>1000</b>

Abb. 1: Fe (250 ppm) Störung bei Cu (25 ppb)



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP8.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 10.03.2003

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	3,0	9,3	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	D32.1.6.6
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 sowie Störungen durch Linien der Elemente Fe und 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP8.1	2

**Cu**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
 Cäsiumlösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cu  
 Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na,  
 P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l  
 Al, Ca, Ba, Cd, Co, Cr,  
 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 HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 enthaltenden ICP-Stammlösungen, sowie 0,5 ml der 5 g/l K- AAS-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP8.1	3

**Cu**

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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cu
A1SM	1000 µg/l Cu
A2SM	0,0 µg/l Cu
A3SM	0,0 µg/l Cu
A4	0,0 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Cu 324.754 BG – 1500 Blank A1SM
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 8 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: - Pixelanzahl:-

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP8.1	4

**Cu**

### **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

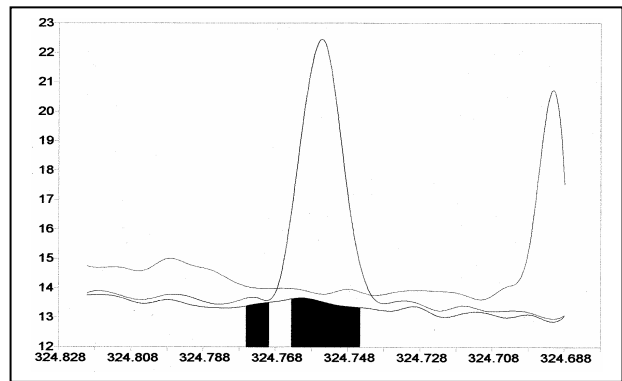
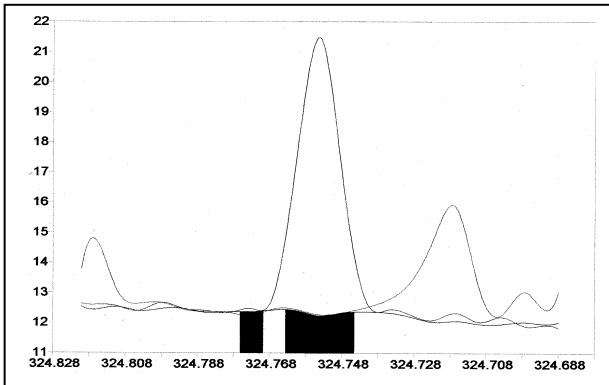
### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Cu-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 (100 ppm) Störung bei Cu324.754 (100 ppb)

Ti (10 ppm) Störung bei Cu324.754 (100 ppb)

**Cu**

Anhang Nr.

1

für

Cu

Cuges

ICP(sim)

CuCugesICP8.1

Cu



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP14.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.09.2006

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, DAN2.2	0,07	0,23	100

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>
Anhang 1: Gerätevergleich Trace Analyzer / iCAP6500	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002
Sammelanhang S18.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987
Gerätekurzanleitung ICP4.1	
Kurzanleitung ICP-DV2.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP14.1	2

**Cu**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT<sup>+</sup> 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Y-Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5% HNO<sub>3</sub>

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O 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 % HNO<sub>3</sub> suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cu  
 Cu: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cu  
 Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, Co, Cr, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 4 ppm Al und Ti

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP14.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S18.1), verwendet:

**Cu**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cu
SM 1	40,0 µg/l Cu
IEC	0,0 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>	
K25	20,0 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	ANULLSM DAN2.2
Element:	Cu
Wellenlänge:	324.754
Messbereich [µg/l]:	BG – 100
<u>Standards:</u>	Blank SM 1
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite 3 Pixelhöhe 1 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: - Pixelanzahl: -

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP14.1	4

**Cu**

### **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 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur pro 20 ml Probe versetzt. Als Verdünnungsfaktor wird in die zu erstellende Probengebertabelle 1,02 eingegeben (siehe Gerätekurzanleitung ICP4.1).

### **Qualitätskontrolle:**

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

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 %

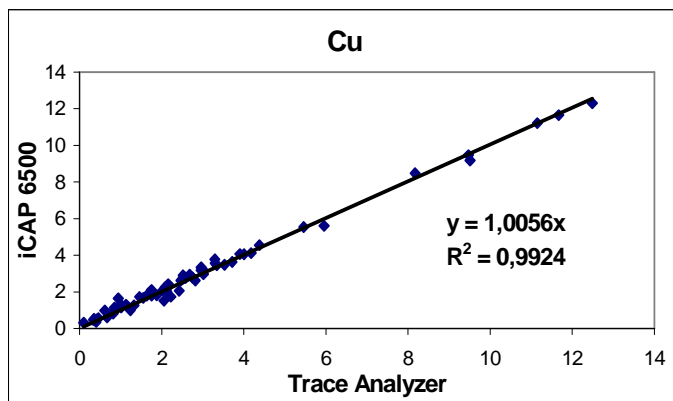
### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

## Gerätevergleich Trace Analyzer / iCAP 6500

Cu

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CuCugesICP2.2 und der hier beschriebenen Methode an der Serie 2006W042.



Anhang Nr.

1

für

Cu

Cuges

ICP(sim)

CuCugesICP14.1

Cu

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP15.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,22	0,71	500

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D32.1.6.6
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:

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 ICP-Trace / 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP15.1	2

**Cu**

### 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

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cu  
 Cu: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cu  
 Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, Co, Cr, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP15.1	3

**Cu**

Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP15.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

**Cu**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cu
DAN 1	100,0 µg/l Cu
DAN 2	200,0 µg/l Cu
DAN 3	300,0 µg/l Cu
DAN 4	200,0 µg/l Cu
DAN 5	0,0 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>	
K26	40,0 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	DAN2.2
Element:	Cu
Wellenlänge:	324.754
Plasmabeobachtung:	axial
Messbereich [µg/l]:	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 HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP15.1	5

**Cu**

### **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"):

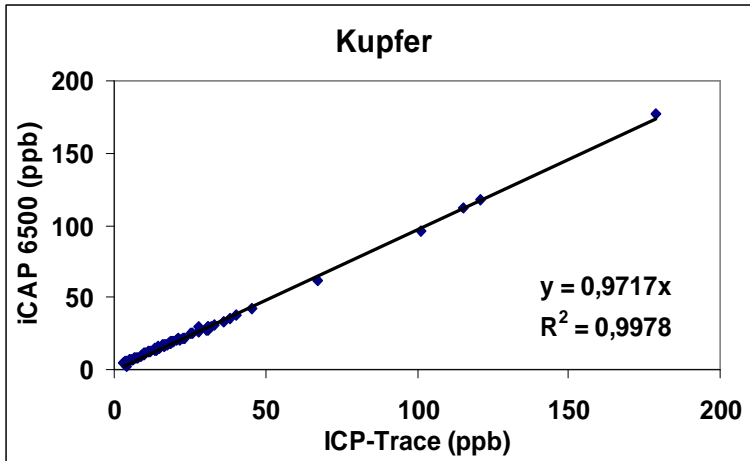
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 4 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ : erlaubte Abweichung 10 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Gerätevergleich Trace-Analyzer / iCAP 6500:**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CuCugesICP2.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP16.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.02.2007

## K U P F E R

**Cu**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,26	0,86	500

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	D32.1.6.6
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:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse wird durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunktes 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP16.1	2

**Cu**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 %. HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cu  
 Cu: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cu  
 Al, As, Ca, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, K, Mg,  
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Cd, Co, Cr, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP16.1	3

Cu

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP16.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

**Cu**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cu
GA1	100,0 µg/l Cu
GA2	200,0 µg/l Cu
GA3	300,0 µg/l Cu
GA4	0,0 µg/l Cu
GA5	0,0 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100,0 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Cu 324.754 axial BG – OMG Blank GA1 GA2 GA3
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 14 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP16.1	5

**Cu**

**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"):

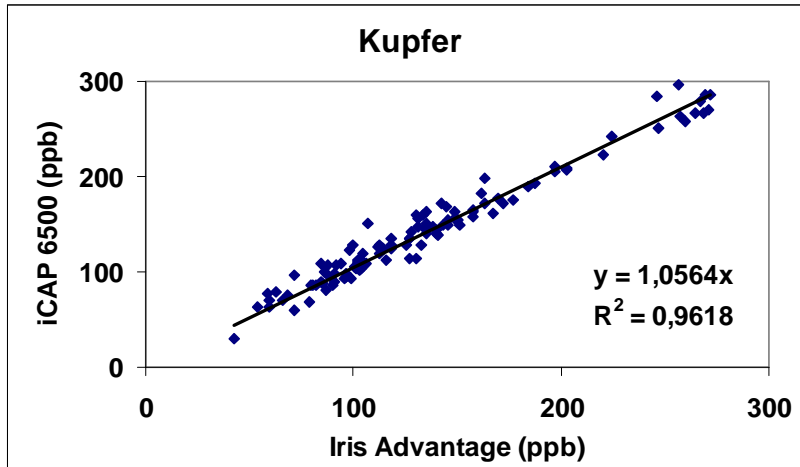
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974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

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Cu-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 CuCugesICP8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasserauflösungs-Serie 2007H007.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP17.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	9,9	27,8	3000

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D32.1.5.1
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.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP17.1	2

**Cu**

### 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 (Titrplex 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 Titrplex III gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cu  
 Cd, Co, Cr, 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
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP17.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S21.1), verwendet:

**Cu**

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cu
EDTA 1	2000,0 µg/l Cu
EDTA 2	0,0 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	200,0 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
<u>Element:</u>	Cu
<u>Wellenlänge:</u>	324.754
<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: 7 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 14 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 0,1 m EDTA-Lösung angesetzt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP17.1	4

**Cu**

### **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 Cu-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
Fe	Feges	AAS(FI)	FeFegesAAS6.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 1.11.2001

## E I S E N

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1	0,011	0,035	10

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT12H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38406-32
HFA	D17.1.4.1
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:

Fe wird in der Luft/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(FI) 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
Fe	Feges	AAS(FI)	FeFegesAAS6.1	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.

**Fe**

### Lösungen:

-

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Fe: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l  
 Al, Ca, 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 H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 =>100 mg/l Al und Ca, 50 mg/l Fe, K, Mg, Mn und Na.

### Einzelbestimmung:

### Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1:

<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]
Blank:	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S1:	2,0	2,0	1,5	5,0	4,0	2,0	1,0	1,0
S2:	4,0	4,0	3,0	10,0	8,0	4,0	2,0	2,0
S3:	6,0	6,0	4,5	15,0	12,0	6,0	3,0	4,0
S4:	8,0	8,0	6,0	20,0	16,0	8,0	4,0	6,0
S5:	10,0	---	---	25,0	20,0	10,0	5,0	8,0
Rekalibrations- standard	8,0							



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	AAS(FI)	FeFegesAAS6.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K30 (QC 1)	5,0 mg/l Fe

<u>Kalibrier-Daten</u>	
R <sup>2</sup>	0,999
Char. Konz.	0,045 mg/l / 1% A

### **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 FeFegesAAS6.1 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 Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung AAS-DV 2.1) bearbeitet.

**Fe**

## Geräteparameter AAS(FI) Analytic Jena Vario6

### Spektrometer

Linie	248.3 nm	Spalt	0.2 nm
Lampen-Typ	HKL	Lampenstrom	8.0 mA
Integrations-Art	wiederh. Mittelw.	Integr. Zeit	1.5 s
PMT	329.0 V	D2HKL-Strom	--
AZ-Zeit	5.0 s	Peak-Glättung	aus/aus
Verzögerung	5.0 s	Betriebsart	Einstrahl
HC/BC-Verst.	--	HC/BC-Tastverh.	--

Fe

### Flamme

Flamme	C2H2/Luft		
Brenngas-Fluss	65 NL/h	Ges. Ox.	510 NL/h
Brennertyp	50 mm		
Br.Höhe	6 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.	5.000 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	50.000 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		

**Fe****Proben-Statistik**

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

Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

AAS(Fl) Vario6

FeFegesAAS6.1

Fe

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	AAS(FI)	FeFegesAAS7.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.11.2001

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG2.1	0,014	0,044	4

geeignet für:

Boden	AKE1.1, AKEG2.1
Pflanze	
Humus	
Wasser	

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38406-14
HFA	D17.1.5.1
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:**

Um das Fliessverhalten und die Aerosolbildung der NH<sub>4</sub>Cl-Perkolutionslösung zu verbessern, wird allen Proben ein Konditionierungsmittel zugegeben

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(FI) 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
Fe	Feges	AAS(FI)	FeFegesAAS7.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

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

### Chemikalien:

Konditionierungslösung 1%-ig der Fa. Analytik Jena (Tenside, Gelantine und weitere Inhaltsstoffe)

**Fe**

### Lösungen:

#### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Fe: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l  
 Al, Ca, 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 NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolationslauf 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
Fe	Feges	AAS(Fl)	FeFegesAAS7.1	3

**Einzelbestimmung:**

**Mehrelementbestimmung:**

Untersuchungsmethode: AKE1.1, AKEG2.1

<u>Standardreihe</u> [mg/l]	
Blank:	0,0
S1:	1,0
S2:	2,0
S3:	3,0
S4:	4,0
S5:	---
Rekalibrations Standard	3,0

	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	---	---	---

**Fe**

<u>Kontrollstandard</u>
K30 (QC 1) 3,0 mg/l Fe

<u>Kalibrierdaten</u>	
R <sup>2</sup>	0,999
Char. Konz.	0,07 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 FeFegesAAS7.1 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"):

<u>Qualitätskontrolle</u>	<u>Methode</u>	<u>Durchführung</u>
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 Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen.

## Geräteparameter AAS(Fl) Analytic Jena Vario 6

### Spektrometer

Linie	248.3 nm	Spalt	0.2 nm
Lampen-Typ	HKL	Lampenstrom	8.0 mA
Integrations-Art	wiederh. Mittelw.	Integr. Zeit	---
PMT	264.0 V	D2HKL-Strom	---
AZ-Zeit	5.0 s	Peak-Glättung	aus/aus
Verzögerung	7.0 s	Betriebsart	Einstrahl
HC/BC-Verst.	---	HC/BC-Tastverh.	---

Fe

### Flamme

Flamme	C2H2/Luft		
Brenngas-Fluss	65 L/h	Ges. Ox.	510 NL/h
Brennertyp	50 mm		
Br.Höhe	6 mm	Br.Winkel	0 °
Zerstäuber-Rate	7.0 mL/min		

### Probengeber

Probengeber	AS52	Teller-Typ	53 Positionen
Arbeitsweise	Kontinuierlich	Spülen	nach jeder Probe
Spülzeit	10 s		
Injekt.Schalter	aktiv	Ladezeit	--
Injekt.Zeit	--	Probenvolumen	---
Verdünnung	aus	Zugabe Ion.-Puffer	---
vor Verdünnung	keine Wdh.	Mischgefäß spülen	
Zugabe Ion.-Puffer	aus		

### QC-Parameter

QC-Art	Konz.-Kontrolle		--
QC Kontrollpr.1	QC 1	QC Kontrollpr.2	--
Konz.	5.00 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	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		

**Fe****Proben-Statistik**

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

Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

AAS(Fl)

FeFegesAAS7.1

Fe

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.02.2003

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,003	0,009	15

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.4.2 / D17.1.6.2
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.

**Analysengeräte und Zubehör:**

<i>Anhang:</i>	<i>Lit.:</i>
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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.1	2

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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Scandium (Sc) Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO<sub>3</sub> 2 mol/l

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Fe: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Fe  
 Al, Ca, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.  
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
HE10	10,0 mg/l Fe
HE20	0,0 mg/l Fe

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Fe

<u>Methode:</u>	ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze
Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Fe 259.940 BG – OMG Blank HE10
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: -- Pixelanzahl:--

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 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 Probenzuführung 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 HNO<sub>3</sub> konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

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

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.1	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 %

**Fe**

**Auswertung/Datendokumentation:**

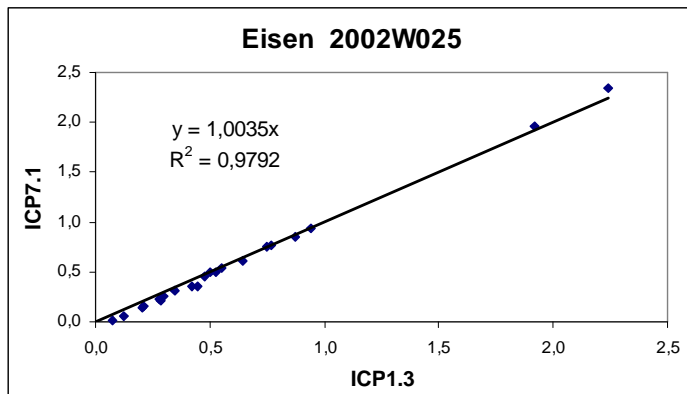
Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

## Methodenvergleich ICP ICAP61E mit ICP Iris Advantage

---

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode FeFegesICP1.3 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 %.

**Fe**

Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

ICP(sim)

FeFegesICP7.1

Fe



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2006

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,002	0,006	15

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.4.2 / D17.1.6.2
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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.2	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Fe: ICP-Standard (Fa. B. Kraft => 1 g/l Fe  
 Fe: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Fe  
 Al, Ca, K, Mg, Mn, Na: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Al, Ca, 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 enthaltenden ICP-Stammlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,1 ml der P- und S- enthaltenden AAS-Stammlösungen. Der Kolben wird mit 15 ml HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.  
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.2	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
HE1	0,5 mg/l Fe
HE10	10,0 mg/l Fe
HE20	0,0 mg/l Fe

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Fe

<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>	Fe 238.204 BG – OMG Blank HE1	Fe 238.204 BG – OMG Blank HE10
<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 HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub> konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

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

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.2	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 %

**Fe**

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Fe-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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.3	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2008

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, KOMPAL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,002	0,006	15

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.4.2 / D17.1.6.2
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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.3	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Fe: Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Fe  
 Al, Ca, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.3	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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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:

**Fe**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
HE 0.5	10,0 mg/l Fe
HE 2.5	2,5 mg/l Fe
HE 5	0,5 mg/l Fe
HE10	5,0 mg/l Fe
HE 20	7,5 mg/l Fe

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Fe

<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>	Fe 238.204 BG – 5 Blank HE 2.5 HE 5 HE 10	Fe 238.204 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: 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 HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a. in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP7.3	4

### **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 HNO<sub>3</sub> 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 Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

**Fe**



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 10.03.2003

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,003	0,009	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	

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;2;-1;0 (259,940 nm), D;4;1;2;2;-1;7 (259,837 nm), D;4;1;2;2;-1;5 (271,441 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 Mn und Ti werden durch Setzen von 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.1	2

**Fe**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Scandium (Sc) Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO<sub>3</sub> 2 mol/l

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Fe: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Fe  
 Al, Ca, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
A1	10,0 mg/l Fe
A2	0,0 mg/l Fe
A3	50,0 mg/l Fe
A4	100,0 mg/l Fe

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Fe

**Fe**

<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: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Fe 259.940 BG – 10 Blank A1	Fe 259.837 10 - 50 A1 A3	Fe 271.441 50 - OMG A3 A4
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: -- Pixelanzahl:--	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: -- Pixelanzahl:-- Pos. rechts: 19 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl:2

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 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 Probenzuführung 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.1	4

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

**Fe**

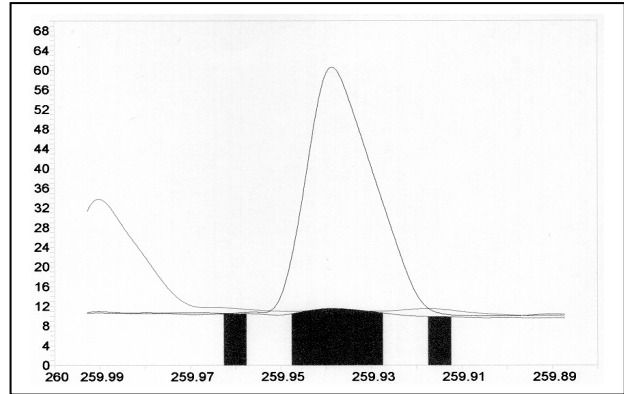
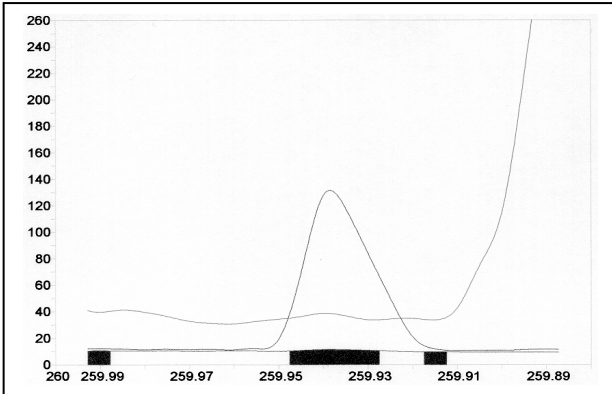
### Auswertung/Datendokumentation:

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

**Linienstörungen und ihre Korrektur:**

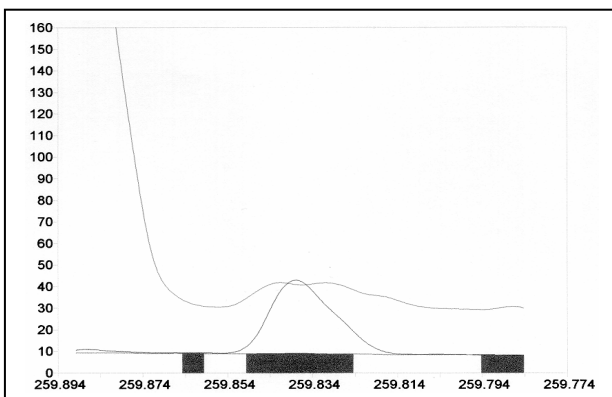
Mn (100 ppm) Störung bei Fe259.940 (0,2 ppm)

Ti (50 ppm) Störung bei Fe259.940 (0,2 ppm)



**Fe**

Mn (100 ppm) Störung bei Fe259.837 (0,2 ppm)



Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

ICP(sim)

FeFegesICP8.1

Fe

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2005

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,003	0,009	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	

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;2;-1;1 (238,204 nm), D;4;1;2;2;2;7 (259,837 nm), D;4;1;2;-1;-1;-2 (217,809 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 Elements Mn werden durch Setzen von 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 für die Wellenlängen 238.204 und 259.837 (Ionenlinien) 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.2	2

**Fe**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l  
 Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, 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 HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.2	3

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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

**Fe**

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l Fe

<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:	Fe	Fe	Fe
Wellenlänge:	238.204	259.837	217.809
Messbereich [mg/l]:	BG – 10	10 - 50	50 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank A2SM	A2SM A3SM	A2SM A4
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 5 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl:1	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl:1

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP8.2	4

### **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 Probenzuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

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

**Fe**

Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

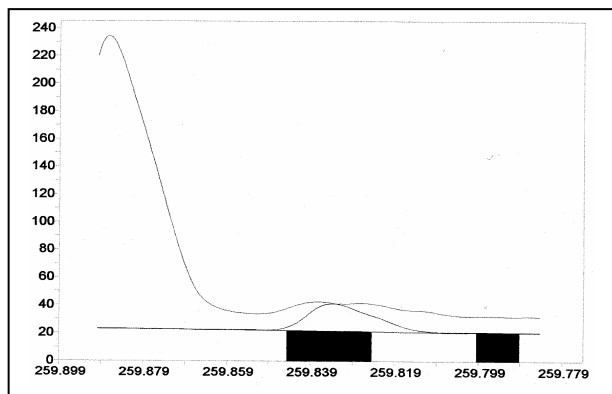
ICP(sim)

FeFegesICP8.2

**Linienstörungen und ihre Korrektur:**

---

Mn (40 ppm) Störung bei Fe259.837 (0,2 ppm)



**Fe**

Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

ICP(sim)

FeFegesICP8.2

Fe

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP10.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2004

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1	0,005	0,018	15

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.5.3
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.

<i>Anhang:</i>	<i>Lit.:</i>
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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP10.1	2

### 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

**Fe**

### 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:

Fe: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Fe  
 Al, Ca, 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 Fe auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S15.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
AKE	10,0 mg/l Fe
AKEG	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP10.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K5	10,0 mg/l Fe

<u>Methode:</u>	AKE AKEG
Linie:	Fe
Wellenlänge:	238.204
Messbereich [mg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank AKE AKEG
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 5 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2

**Fe**

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/Cäsium-Lösung 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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

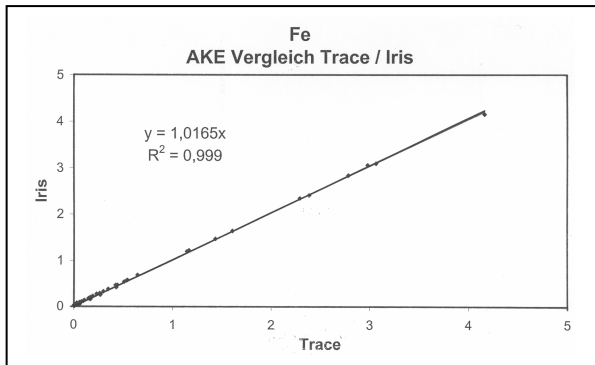
Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

**Methodenvergleich ICP Trace-Analyser mit ICP Iris Advantage:**

---

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode FeFegesICP4.2 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 2 %.





Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP15.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## E I S E N

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,0007	0,0025	10

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.4.2 / D17.1.6.2
HFA-Code	D;4;2;2;-1;-1;1 (238,204 nm, axial), D;4;1;2;-1;-1;1 (238,204 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 1 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

### 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP15.1	2

**Fe**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 %. HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

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

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

Al, Ca, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP15.1	3

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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.

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP15.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
DAN 1	1,0 mg/l Fe
DAN 2	0,4 mg/l Fe
DAN 3	2,0 mg/l Fe
DAN 4	4,0 mg/l Fe
DAN 5	6,0 mg/l Fe

<u>Kontrollstandards</u>	
K1	10,0 mg/l Fe
K26	1,0 mg/l Fe

<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>	Fe 238.204 axial BG – 1 Blank DAN 1 DAN 2	Fe 238.204 radial 1 – OMG Blank DAN 1 DAN 2 DAN 3 DAN 4 DAN 5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 2	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP15.1	5

### **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 HNO<sub>3</sub>, 65 %, p.a. versetzt. Als Verdünnungsfaktor muss in diesem Fall 1,03 in die Probengebertabelle eingegeben werden.

**Fe**

### **Qualitätskontrolle:**

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

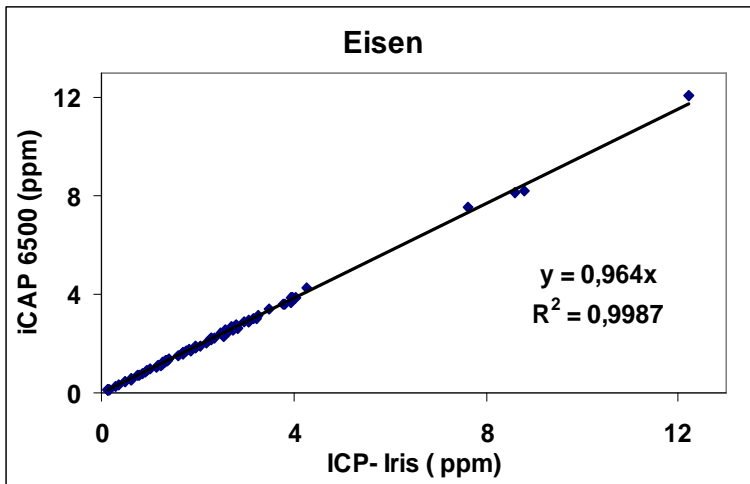
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1 oder K26; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen / Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	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:**

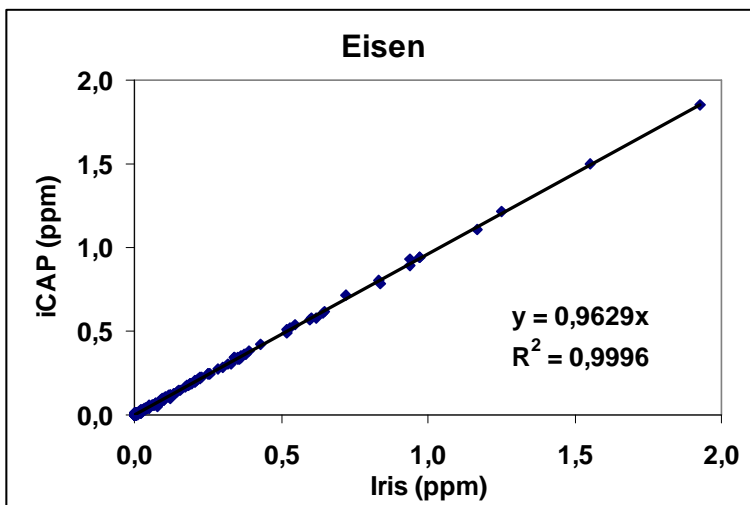
Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

**Gerätevergleich ICP-Iris / iCAP 6500:**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode FeFegesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).

**Fe**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode FeFegesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2008W019 (240 Proben).



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP16.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.02.2007

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,0003	0,0009	150

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.6.2
HFA-Code	D;4;2;2;-1;-1;1 (238.204 nm, axial), D;4;1;2;-1;-1;1 (238.204 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 2 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

**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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP16.1	2

**Fe**

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Fe: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Fe  
Fe: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Fe  
Al, As, Ca, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, 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, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP16.1	3

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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.

**Fe**

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP16.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

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

**Fe**

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l Fe

<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>	Fe 238.204 axial BG – 2 Blank GA1	Fe 238.204 radial 2 - 20 Blank GA1 GA2 GA5	Fe 238.204 radial 20 - OMG GA2 GA3 GA4 GA5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP16.1	5

### **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, ISE974 Lösung, NfVH; erlaubte Abweichung 10 %

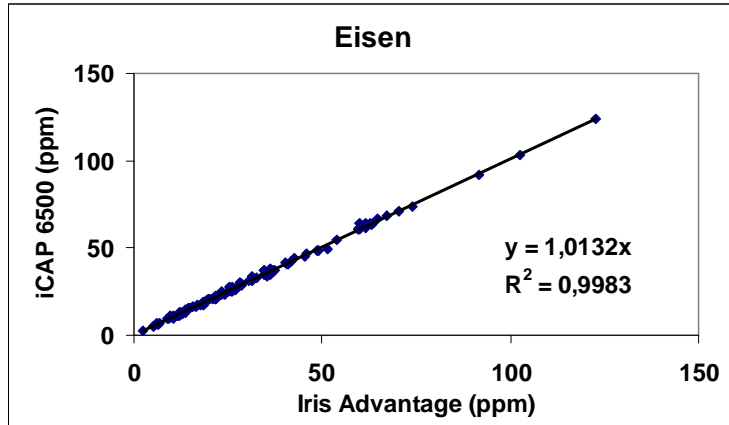
### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Fe**

**Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP 6500:**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode FeFegesICP8.2 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP18.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## E I S E N

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTOXT1.1	0,17	0,56	75

geeignet für:

Boden	EXTOXT1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.5. und 5.4
HFA-Code	D;4;1;6;-1;-1;1 (238,204) D;4;1;6;-1;-1;5 (271,441)

### 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
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP18.1	2

### 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:  $(\text{HNO}_3)$ , 65 %, p.a

### Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

#### 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  $\text{HNO}_3$  65 % p.a.. Der Kolben wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{HNO}_3$  65 % p.a.. Der Kolben wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  bidemin. auf 100 ml aufgefüllt.  
=> 50 mg/l Al und Fe.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP18.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
Ox 1	10,0 mg/l Fe
Ox 2	50,0 mg/l Fe

<u>Kontrollstandard</u>	
K5	10,0 mg/l Fe

**Fe**

<u>Methode:</u>	Oxalatrextrakt	Oxalatrextrakt
Linie:	Fe	Fe
Wellenlänge [nm]:	238,204	271,441
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: 18 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 HNO<sub>3</sub> 65 %ig pro 100 ml versetzt wird.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP18.1	4

### **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 H<sub>2</sub>O demin. 1:5 verdünnt und mit 180 µl HNO<sub>3</sub> konz. pro 6 ml verdünnter Probe versetzt.

Als Spüllösung wird der Blank verwendet.

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

**Fe**



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
F	F	IC	FFIC2.1	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.12.2007

## FLUORID

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,002	0,007	10,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

Fe

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1
HFA	D20.2.4.1
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 Supressor 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
F	F	IC	FFIC2.1	-	2

**Fe**

### 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, NaHCO<sub>3</sub>

Natriumcarbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz.

### Lösungen:

Eluent-Anionen: In einem 2 l-Messkolben werden 0,678 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sowie 0,168 g Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressorlösung: 1 Liter H<sub>2</sub>O demin. reinst werden mit 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. versetzt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

1 g/l F: 1 g/l Fluorid als Natriumfluorid => 1 g/l F

Stammlösung I: Je 1 ml SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, und PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Stammlösung und je 0,5 ml Cl<sup>-</sup> und F<sup>-</sup>-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. auf 100 ml aufgefüllt  
 ⇒ 0,01 g/l SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, und 0,005 g/l Cl, F

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
F	F	IC	FFIC2.1	-	3

**Haltbarkeit:**

Die Stammlösung I ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

<u>Kontrollstandards</u>	
K1IC:	2,0 mg/l F
K2IC:	0,1 mg/l F

**Fe**

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:**

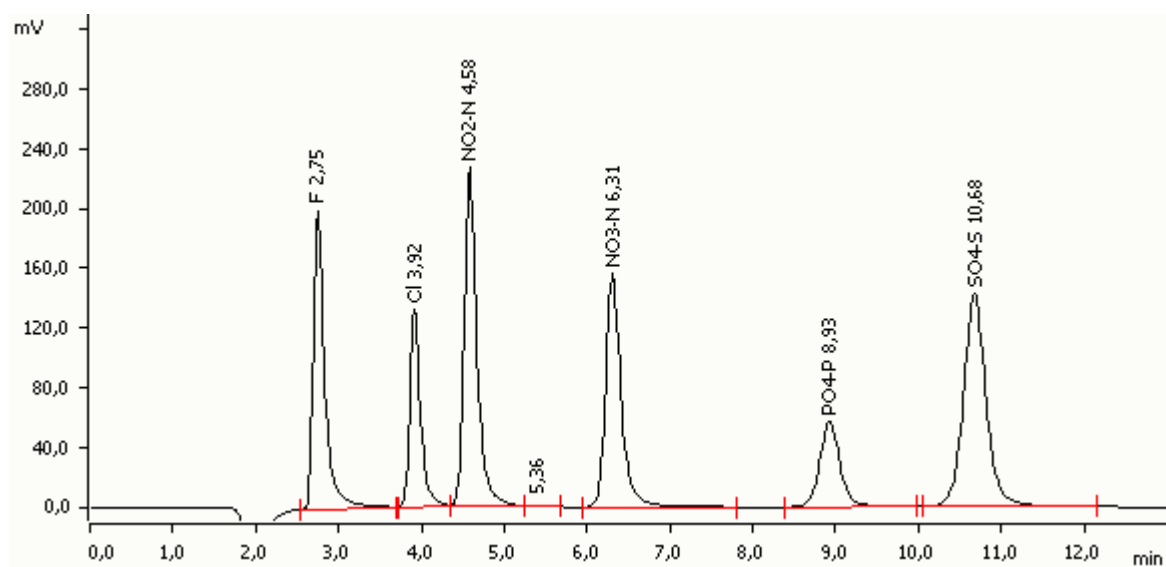
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l F), K2IC (0,1 mg/l F), 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 Fluorid-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

**Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten:****Fe**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM1.4	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.02.2000

## pH - W E R T

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1, pHCaCl2*.*, pHKCl*.*, pHH2O*.* s.u.		(1,00)	14,0

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1, pHCaCl21.3+3.1, pHKCl1.3+3.1 +4.1, pHH2O1.3+3.1
Humus	pHCaCl22.2+3.1, pHKCl1.3+3.1+4.1, pHH2O1.3+3.1
Pflanze	
Wasser	ANULL

H

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38404-5 u. DIN ISO 10390
HFA	D76.1.4.1 u. D76.1.5.1
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

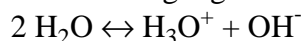
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen, verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugselektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: PHM1.1, PHM2.1, PHM4.1, PHM5.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM1.4	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.
- Bei Proben mit einer Leitfähigkeit unter 100 µS/cm erfolgt die Potentialeinstellung langsamer und die Potentialeinstellung wird durch Bewegen der Elektrode stark gestört.

### Analysengeräte und Zubehör:

pH-Meter 654 Metrohm mit Temperaturfühler TFK530,  
pH-Meter 523 WTW mit Temperaturfühler TFK150 (automatische Temperaturkompensation),  
pH-Meter 540 GLP WTW , PHM290 mit Temperaturfühler TFK325 oder  
pH-Meter Radiometer mit Temperaturfühler (automatische Temperaturkompensation);  
alle mit Einstabmesskette (Standard oder Mikroausführung);  
Reagenzgläser für MikroEinstabmesskette  
Ag/AgCl -Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma  
Bechergläser, Normalglas mit ca. 2 cm Durchmesser (10 ml)

**H**

### Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)  
Pufferlösungen: pH 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 9.0 Merck  
Pufferlösungen: pH 4.01, 7.00 Mettler-Toledo, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert  
Regenerationslösung für Elektroden, HF-haltig von z.B. Ingold  
Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, evtl. AgCl-haltig  
oder gesättigte KCl-Lösung; evtl. KCl-Kristalle (Radiometer), zum Einfüllen in die Elektrode, um sicherzustellen, dass der Elektrolyt gesättigt ist.

### Lösungen:

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM1.4	3

**Eichung/Standards:**

**Einzelbestimmung:**

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 7,0
Puffer	pH 4,0

**Mehrelementbestimmung:**

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,00
Puffer	pH 4,01
Puffer	pH 5,00
Puffer	pH 6,00
Puffer	pH 7,00
Puffer	pH 9,00

**H**

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen PHM1.1, PHM2.1, PHM4.1 und PHM5.1 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 wie in den entsprechenden Gerätekurzanleitungen (s.o.) beschrieben, kontrollieren.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4.0, 4.01, 5.0, 6.0, 7.0, 9.0 ; Messung der Puffer 4,0 und 7,0 nach der Eichung; alle 10 Proben ein Puffer im Wechsel; erlaubte Abweichung +/- 0.02
Wiederholungsmessungen	QMP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. beim pH-Meter 540 GLP entsprechend der Kurzanleitung pH-DV1.1 in das Labordateninformationssystem LAPIS II übertragen.

<b><u>Achtung!</u></b>	Da die pH-Werte über 5 nur mit den oben angeführten Unsicherheiten gemessen werden können, erhalten sie im MBemerk-Feld (LAPIS II) den Status <i>Unsicher</i> . Die Messwerte werden außerdem mit nur noch einer Nachkommastelle angegeben.
------------------------	---

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH</u> -Meter	HH+PHM1.4	4



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

## pH - W E R T

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(1,00)	14,0

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38404-5
HFA	D76.1.4.1
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

H

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

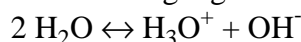
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugselektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: --	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM4.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma, und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.
- Bei Proben mit einer Leitfähigkeit unter 100 µS/cm erfolgt die Potentialeinstellung langsamer, und die Potentialeinstellung wird durch Bewegen der Elektrode stark gestört.

### Analysengeräte und Zubehör:

pH-Meter 540 GLP WTW, mit Temperaturfühler (automatische Temperaturkompensation) und Einstabmesskette Ag/AgCl (Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma).

Bechergläser Normalglas, mit ca. 2 cm Durchmesser (10 ml)

Probenehmer Gilson 222, mit Spülgefäß für die Elektrode und den Rührer, Fa. Gilson

Rührer für TOC-Analysator, Fa. Skalar

Halterung für den Rührer und die Elektrode, Eigenbau

Schlauchpumpe IPN16, Fa. Ismatec, mit zwei Schläuchen weiß-violett (Wasserversorgung für das Spülgefäß), Rack für 10 x 7 Bechergläser (s.o.), Eigenbau

**H**

### 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

Je nach Typ der Einstabmesskette:

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, evtl. AgCl-haltig

oder gesättigte KCl-Lösung, evtl. KCl-Kristalle (Radiometer) zum Einfüllen in die Elektrode

### Lösungen:

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 7,0
Puffer	pH 4,0

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,00
Puffer	pH 4,01
Puffer	pH 7,00

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM4.1	3

### Durchführung:

1. Vor der Messung überprüfen, ob die Elektrode (Flüssigelektrolytelektrode für die Messung von Wasserproben) und der Temperaturfühler mit dem pH-Meter verbunden sind. Für jeden Stecker besteht nur eine Möglichkeit, d. h. ein Falschanschluss ist nicht möglich. Der Temperaturfühler wird in ein Becherglas mit Wasser außerhalb des Probenehmers gestellt.
2. Überprüfen, ob das pH-Meter und der Probenehmer mit dem Computer verbunden sind. Das pH-Meter muss an der seriellen Schnittstelle COM1 angeschlossen sein, der Probenehmer an der seriellen Schnittstelle COM2.
3. Den Rührer (kleiner, silberner Rührer) mit dem Probenehmer verbinden (an der Rückseite des Probenehmers, oben links) und in der Halterung festschrauben. Die Elektrode aus der Aufbewahrungslösung nehmen und in der Halterung neben dem Rührer festschrauben. Die Höhe sollte ungefähr so gewählt werden, dass die Unterkante des Motors des Rührers mit der Unterkante der Halterung abschliesst. Elektrode und Rührer sollten unten ungefähr in der gleichen Höhe angebracht werden.
4. Den Probenehmer, das pH-Meter, den Computer und den Drucker einschalten.
5. Kontrollieren, ob eine ausreichende Menge Druckerpapier im Drucker ist, und ob das Papier korrekt eingelegt ist.
6. Das 2 l-Kunststoffbecherglas mit frischem demin. Wasser befüllen, den Ansaugschlauch der Schlauchpumpe möglichst tief in das Becherglas stecken. Kontrollieren, ob der Schlauch mit der Schlauchpumpe verbunden ist. Die zwei Pumpschläuche in die Reiter der Pumpe einlegen und den Reiter richtig in die Pumpe drücken, so dass die Schläuche gespannt sind. Der von der Pumpe wegführende Schlauch muss mit dem unteren Anschluss des Spülgefäßes für Elektrode und Rührer verbunden sein. Die Geschwindigkeit der Pumpe auf 99 einstellen. Überprüfen, dass der Ablaufschlauch von der Entwässerungsrinne in den Auffangbehälter für das Spülwasser gesteckt wurde und kontrollieren, dass der Behälter entleert wurde. Anschliessend die Pumpe einschalten und überprüfen, ob das Spülwasser kontinuierlich über das Spülgefäß in den Abfallbehälter fließt.
7. Schutzkappe von der Elektrolytnachfüllöffnung entfernen, Elektrode mit demin. H<sub>2</sub>O abspülen und trockentupfen (nicht reiben!, elektrostatische Aufladung!). Bei Elektroden mit KCl-Kristallen (Radiometer) kontrollieren, ob noch Kristalle in der Elektrode zu sehen sind und ob sie in der Elektrode frei beweglich sind. Sind keine Kristalle mehr zu sehen, einige KCl-Kristalle mit der Pinzette in die Elektrolyteinfüllöffnung geben.
8. Das Programm für die Messung und Eichung, wie folgt, starten:  
 Nach Erscheinen des DOS-Prompt c: PHMESS eingeben und mit *Enter* bestätigen.  
 Es erscheint: *Gilson-Probengeber initialisieren*, und anschließend: *pH-Meter initialisieren*.  
 Erscheint keine Fehlermeldung, ist das Gerät messbereit. Bei fehlerhafter Initialisierung erscheint in der linken oberen Ecke des Bildschirms *PROBLEM* und es empfiehlt sich Probengeber und pH-Meter aus- und wieder einzuschalten und das Programm neu zu starten. Bei Anzeige von *PROBLEM* steht in der Regel ausserdem auf dem Bildschirm, warum die Initialisierung nicht durchgeführt werden konnte. Findet dann keine „problemlose“ Initialisierung statt, sollte geprüft werden, ob der Arm des Probengebers blockiert ist, ob alle Geräte eingeschaltet und betriebsbereit sind, und ob die Verbindungskabel zwischen Drucker-Rechner, Probenehmer-Rechner, pH-Meter-Rechner, Rührer Probenehmer richtig befestigt sind.  
 Nach korrekter Initialisierung oder nach Drücken der *ESC*-, bzw. *F10*-Taste erscheint das Hauptmenü des Messprogramms und im Display des pH-Meters ist *rs 232* zu sehen:

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM4.1	4

1. Reihenummessung, automatische Messung
2. Manuelle Reihenummessung, nichtautomatische Messung
3. Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern
4. Systemparameter
5. System reinigen
6. Rack definieren
7. Programmende
9. Zunächst den Punkt 4 aufrufen und kontrollieren, ob die Systemeinstellungen wie folgt eingegeben sind:

COM-Anschluss Probeng./pH-Meter:	2/1
Probengeber: Unit-ID:	12
Probengeber: neue XL-Serie:	N
Probengeber: max. X/Y-Weite:	3630/2380 mm/10
Probengeber: max. Tauchtiefe:	9999
Manuell benutztes Rack:	1 (=Wasserprobenrack 10 x 7)
Spülgefäß, X/Y-Position:	0/0 mm/10
Spülgefäß, Eintauchtiefe:	1200 mm/10
Rührzeit/Spülzeit:	30/2 sec
Spülen nach jeder Messung:	J
pH Puffer1/Puffer2:	7,00/4,00
Kontrollpuffer:	7,00/4,00/0,00
Kalibrierkontrolle Toleranz:	0.02 pH
Kontrolle nach:	10 Messungen
Bei fehlerhafter Kontrolle abbrechen:	N
Bei fehlerhafter Kontrolle Prob.wdh.:	J
Bandbreite für pH-Messung:	1 mV in 60 sec

**H**

Insbesondere prüfen, ob das richtige Rack gewählt wurde: 1 für Wasser 10 x 7. An diesen Einstellungen sollte außer der Rackauswahl, sowie nach wie vielen Proben Kontrollen gemessen werden sollen, nichts geändert werden.

10. Anschliessend den Punkt 1. **Reihenummessungen** wählen, und folgende Eingaben im erscheinenden Bildschirm für die automatische Messung der Wasserproben im Rack machen:

#### **Reihenummessung durchführen**

Bedienerkennzeichen:	z.B. Loan (Name)
Bemerkung:	z.B. W01/00 (Seriennummer)
Erstes Gefäß an Position:	z.B. 1, für erstes Gefäß an Position 1 im Rack
Letztes Gefäß in Position:	z.B. 65 letzte mögliche Position für eine Probe
Erste Labornummer:	z.B. 20000, Nummer der ersten Probe
Lücken im zu messenden Rack:	die hier definierten Positionen werden übersprungen
Lücken mit Probenident. versehen:	leere Positionen werden fortlaufend nummeriert

Durch Drücken der F10-Taste gelangt man in den nächsten Bildschirm:

#### **Probendaten festlegen**

Probendaten zu Gefäß Nr.:	1
Labornummer:	Hier erscheint die Startnummer, die im vorangegangenen Bildschirm eingegeben wurde.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM4.1	5

Ausserdem wird hier die Probenart und das Jahr eingegeben ( z.B. W/20000/99).

Durch mehrmaliges Drücken von *Enter* wird eine Liste von Probennummern erzeugt. Dabei wird die Nummer in der Mitte jeweils um 1 erhöht. Sind in einem Rack Nummernsprünge, so kann unter *Labornummer* eine neue Nummer eingegeben werden, die wieder durch mehrmaliges Drücken der *Enter*-Taste weitergezählt wird. Es entsteht eine Liste, wie z.B. Folgende:

- 1: W/20000/99
- 2: W/20001/99
- 3: W/20100/99
- 4: W/20101/99
- 5: W/20102/99
- Usw. ...

**H**

11. Danach das Rack wie folgt bestücken: Die erste Position ist ganz hinten links. Von dieser Position aus das Rack von links nach rechts und von hinten nach vorn mit zu maximal 2/3 gefüllten Bechergläsern bestücken. Die letzte Position ist Position 65.

12. Die Positionen 66-70. werden wie folgt mit Pufferlösungen befüllt:

- Position 66 Eichpuffer pH 7.0
- Position 67 Eichpuffer pH 4.0
- Position 68 Kontrollpuffer pH 7.0
- Position 69 Kontrollpuffer pH 4.0
- Position 70 Kontrollpuffer, z.Zt. nicht definiert

Ist das Rack fertig bestückt, die Messung durch Drücken der *F10*-Taste starten.

13. **Ablauf der automatischen Messung:**

Nach dem Starten wird zunächst eine Eichung durchgeführt. Danach wird ein Kontrollpuffer in Position 68 mit pH 7,00 und ein Kontrollpuffer mit pH 4,00 gemessen. Liegen die Werte innerhalb der erlaubten Grenzen, so wird mit der Messung der ersten 10 Proben begonnen. Liegen die Messwerte der Kontrollpuffer außerhalb der in den Systemparametern definierten Grenzen, so wird die Eichung und die Messung der Kontrollpuffer wiederholt. Sind die Werte der Kontrollpuffer wieder außerhalb der Grenzen, so wird die Messung abgebrochen.

Nach der Messung von jeweils 10 Proben werden die zwei Kontrollpuffer gemessen. Bei zu stark abweichenden Werten wird neu geeicht, wiederum die Kontrollpuffer gemessen, und falls diese wiederum fehlerhaft sind, die Messung abgebrochen. Sind sie korrekt, werden die 10 Proben vor der fehlerhaften Kontrolle wiederholt, usw..

Grundsätzlich wird einmal wiederholt und falls danach wieder Fehler auftreten, die Messung abgebrochen.

14. Unter dem Punkt 2. **Manuelle Reihenmessung, nichtautomatische Messung** können einzelne Proben auch von Hand gemessen werden. Man wird nach Aufrufen dieses Punktes aufgefordert, die Elektrode in die Probe zu tauchen und mit *Enter* die Messwertaufnahme zu starten. Der Messwert wird entsprechend der in den Systemparametern definierten Bedingungen festgehalten, wenn diese erfüllt sind.

15. Nach der Messung gegebenenfalls die Messdaten in einer Datei sichern, s.u.. Auswertung/Datendokumentation und das Programm unter Punkt 7. **Programmende** verlassen. Alle Geräte (s.o.) ausschalten, die Elektrolytnachfüllöffnung der Elektrode verschließen, und die Elektrode in eine ausreichende Menge 3 mol/l KCl-Lösung stellen, damit sichergestellt ist, dass sie nicht austrocknet. Das Abfallgefäß und das 2 l-Becherglas ausleeren. Die Schläuche der Schlauchpumpe aus den Halterungen nehmen, und locker über die Pumpe hängen.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM4.1	6

### Zu beachtende Details und Besonderheiten für den Messbetrieb:

1. Bei Elektroden mit Flüssigelektrolyten die Elektrolytnachfüllöffnung vor der Messung bzw. Kalibrierung stets öffnen.
2. Elektrode nie trockenreiben, nur abtupfen, da sie sich sonst elektrostatisch auflädt, wodurch der Messwert verfälscht wird.
3. Bei der Messung wird nicht gerührt, s. Systemparameter (Rührzeit/Messzeit).
4. Bei der Messung muss das Diaphragma (Keramikstift) in der Elektrode von der Messlösung bedeckt sein.
5. Der Flüssigkeitsstand des Elektrolyten sollte mindestens 3 cm über dem Flüssigkeitsstand der Messlösung liegen, sowie mindestens 3 cm unterhalb der Elektrolyteinfüllöffnung. Ist dies nicht der Fall, Elektrolytlösung nach den Angaben auf der Elektrode oder auf dem Begleitzettel der Elektrode nachfüllen. Bei Elektroden mit KCl-Kristallen (Radiometer), sollten KCl-Kristalle in der Elektrode zu sehen sein. Ist dies nicht der Fall, einige Kristalle mit der Pinzette über die Elektrolytnachfüllöffnung in die Elektrode füllen.
6. Die Pufferlösung und die Messlösung sollten die gleiche Temperatur haben.
7. Temperaturfühler in Wasser mit derselben Temperatur wie die Proben stellen.
8. Bei der Eichung immer erst Puffer pH 7.00, dann Puffer pH 4.00 in das Rack stellen, keine anderen Puffer benutzen.
9. Von Zeit zu Zeit die Güte der Elektrode wie folgt überprüfen:

Nach jeder automatischen Eichung durch das pHmess-Programm werden das Asymmetriepotential (ASY) und die Steilheit (SLO) ausgedruckt. Sie sollten in den unten angegebenen Grenzen liegen.

Unabhängig davon kann, wie folgt, manuell geeicht werden:

Für die Eichung sollte die Kalibrationsmethode AUTO CAL VAR eingestellt sein. Ist dies der Fall, die Elektrode und den Temperaturfühler in den Puffer 7.00 halten und etwas bewegen. Nachdem sich die Lösung beruhigt hat, und die Anzeige zum Stillstand gekommen ist, die CAL-Taste so oft betätigen, bis SEL n 2 in der Anzeige erscheint. Die RUN/ENTER-Taste betätigen; es erscheint C1, nochmals RUN/ENTER betätigen, und abwarten, bis C2 erscheint. Elektrode und Temperaturfühler in den Puffer pH 4.00 tauchen, und die RUN/ENTER-Taste betätigen. Es erscheint der Wert für die Steilheit der Elektrode (SLO), und nach erneutem Drücken der RUN/ENTER-Taste der Wert für das Asymmetrie-Potential (ASY). Diese Werte sollten in folgenden Grenzen liegen:

ASY -30 bis +30 mV

SLO -62 bis - 50 mV


Liegt das Asymmetriepotential und die Steilheit (Slope) nicht in den angegebenen Grenzen (s.u.), kann versucht werden, die Elektrode zu reinigen (s.u.), oder/und der Elektrolyt ausgetauscht werden. Sollten die Werte danach nicht im angegebenen Bereich liegen, muss eine neue Elektrode beschafft werden.

#### Reinigung von Elektroden:

Eine Reinigung der Elektrode sollte durchgeführt werden, wenn sich der Messwert bei pH-Werten unter 5.0 nicht innerhalb von maximal 60 s einstellt, das Messkettensymbol leer ist, oder nur einen Strich enthält, oder der Wert für die Steilheit (SLO) bzw. das Asymmetriepotential (ASY) außerhalb der angegebenen Grenzen liegt.

Die HF-Reaktivierungslösung in ein Plastikgefäß geben (kein Glas!!) und die Elektrode eine Minute in der Lösung bewegen. Elektrode mit demin. Wasser abspülen und über Nacht in 3 mol/l KCl-Lösung aufbewahren. Bei leichter Verschmutzung mit Spülmittel reinigen.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM4.1	7

**Vorsicht:** Nur mit Handschuhen und Schutzbrille arbeiten. HF hinterlässt  schwer heilende Wunden an Haut und Schleimhäuten. Bei Kontakt der Haut, Schleimhäute mit HF, sofort mit viel Wasser spülen, HF-Salbe auftragen (Kühlschrank Sozialraum), und in jedem Fall einen Arzt aufsuchen!

10. Ausgetrocknete Elektroden (mit Flüssigelektrolyt) müssen mindestens 24 Stunden in 3 M KCl-Lösung aufbewahrt werden, bevor sie wieder benutzt werden können. Ausgetrocknete Gel-Elektrolyt-Elektroden sind oft irreversibel geschädigt und müssen ausgetauscht werden.  
Die Punkte 11.-14. können nur dann kontrolliert werden, wenn sich das Gerät im manuellen Messmodus befindet, d.h. nicht vom phmess-Programm initialisiert wurde.
11. Fehlermeldung **OFL**:
  - Kabel der Elektrode gebrochen
12. Fehlermeldung **E3/Messkettensymbol** leer:
  - als Eichmethode ist nicht *auto cal var* eingestellt
  - Diaphragma oder Messkette verschmutzt
  - Elektrolytlösung zu alt
  - unzulässige Pufferlösungen

Abhilfe: Neue Pufferlösungen abfüllen und noch einmal eichen. Nach der neuen Eichung sollte das Messkettensymbol mindestens 2 Striche enthalten, und die ASY- und SLO-Werte in den angegebenen Grenzen liegen.
13. Fehlermeldung **E4 din** oder **E7**:
  - keine Kalibrierung durchgeführt nach Einschalten des Gerätes
  - unzulässige Pufferlösungen zur Kalibration verwendet
14. Fehlermeldung **E5/Auto check**:
  - Auto-Check-Intervall abgelaufen,

Abhilfe: PROG-Taste drücken. Mit den Pfeiltasten ⇄ den Programmpunkt **run CHECK** wählen. RUN/ENTER drücken, wenn die Anzeige im Display blinkt. RUN/ENTER drücken, es erscheint **tASt tESst**. Erneut RUN/ENTER drücken, und die entsprechenden Tasten (Beginn mit pH/mV) drücken, bis **LOOP tESst** erscheint. Durch Drücken der pH/mV-Taste zur Messung zurückkehren.
15. Bei einer neuen Elektrode stets prüfen, ob Memory-Effekte auftreten. Hierzu nach der Messung einer Pufferlösung eine Probe mit geringer Leitfähigkeit messen. Der Messwert der Probe sollte bekannt sein, und durch diese zweite Messung bestätigt werden. Ist dies nicht der Fall, muss unter Umständen eine andere Elektrode beschafft werden.
16. Nach Messung eines Probenracks (max. 65 Proben) sollten die Eichpufferlösungen und die Kontrollpufferlösungen erneuert werden.
17. Wurde eine gerade Zahl von Proben (10, 20, 30 etc.) gewählt, so werden nach der letzten Probe keine Kontrollpuffer mehr gemessen. Aus diesem Grund sollte eine Probe zusätzlich in das Rack gestellt werden, um eine Kontrollpuffermessung am Ende der Messung zu veranlassen.
18. Wurde die Messung aufgrund fehlerhafter Kontrollproben unterbrochen, so kann das Programm mit ESC verlassen werden. Die Angaben für das Probenrack( d.h. Probennummern, Reihenfolge der Proben), sind danach verloren, und müssen neu eingegeben werden, bevor ein neuer Teller gestartet werden kann.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM4.1	8

19. Soll manuell die Leitfähigkeit gemessen werden, so muss dies vor der Messung der pH-Werte erfolgen, da KCl aus der pH-Elektrode austritt, was die Leitfähigkeit der Proben erhöht.
20. Müssen irgendwelche Wartungsarbeiten an Elektrode oder/und Rührer durchgeführt werden, so können beide durch Aufrufen des Punktes 5. **System reinigen** in die vorderste Position links gefahren werden. Die Elektrode und der Rührer bleiben dabei oben stehen.
21. Werden die Positionen der Bechergläser vom Probengeber nicht exakt getroffen, so sollte unter Punkt 6. **Rack definieren** geprüft werden, ob folgende Einstellungen eingegeben sind:

Position 1/1 :           0/45  
Max. x        :           363/45  
Max. y        :           0/233  
Messtiefe    :           128

Hier können auch an den Einstellungen Veränderungen vorgenommen werden, falls die Positionen sich verschoben haben.

**H**

### Qualitätskontrolle:

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.1	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit wie in der Gerätekurzanleitung PHM4.1 für WTW 540 GLP beschrieben, nach jeder Eichung kontrollieren.
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.
Wiederholungsmessungen	QMP1.1	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. durch Aufrufen des Punktes 3. **Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern** in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt, und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden, in der Datei gespeichert.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2001

## p H - W E R T

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1		(1,00)	14,0

geeignet für:

Boden	AKE1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38404-5
HFA	D76.1.5.2
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

H

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

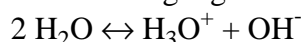
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugs elektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: --	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.
- Bei Proben mit einer Leitfähigkeit unter 100 µS/cm erfolgt die Potentialeinstellung langsamer und die Potentialeinstellung wird durch Bewegen der Elektrode stark gestört.

### Analysengeräte und Zubehör:

pH-Meter 540 GLP WTW mit Temperaturfühler (automatische Temperaturkompensation) und Einstabmesskette Ag/AgCl (Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma).  
 Bechergläser Normalglas, mit ca. 2 cm Durchmesser (10 ml)  
 Probenehmer Gilson 222, mit Spülgefäß für die Elektrode und den Rührer, Fa. Gilson  
 Rührer für TOC-Analysator, Fa. Skalar  
 Halterung für den Rührer und die Elektrode, Eigenbau  
 Schlauchpumpe Fa. Ismatec, IPN 16 mit zwei Schläuchen weiß-violett (Wasserversorgung für das Spülgefäß)  
 Rack für 10 x 7 Bechergläser( s.o.), Eigenbau

H

### Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)  
 Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0 Merck  
 Pufferlösungen: pH 4.01, 7.00 Mettler-Toledo, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert  
 Regenerationslösung für Elektroden, HF-haltig, von z.B.Fa. Ingold  
 Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, evtl. AgCl-haltig, oder gesättigte KCl-Lösung, evtl. KCl-Kristalle (Radiometer) zum Einfüllen in die Elektrode, je nach Typ der Einstabmesskette,

### Lösungen:

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 7,0
Puffer	pH 4,0

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,00
Puffer	pH 4,01
Puffer	pH 7,00

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	3

### Durchführung:

8. Vor der Messung überprüfen, ob die Elektrode (Flüssigelektrolyt-Elektrode für die Messung von Wasserproben) und der Temperaturfühler mit dem pH-Meter verbunden sind. Für jeden Stecker besteht nur eine Möglichkeit, d. h. ein Falschanschluss ist nicht möglich. Der Temperaturfühler wird in ein Becherglas mit Wasser außerhalb des Probenehmers gestellt.
9. Überprüfen, ob das pH-Meter und der Probenehmer mit dem Computer verbunden sind. Das pH-Meter muss an der seriellen Schnittstelle COM1 angeschlossen sein, der Probenehmer an der seriellen Schnittstelle COM2.
10. Den Rührer (kleiner silberner Rührer) mit dem Probenehmer verbinden (an der Rückseite des Probenehmers, oben links) und in der Halterung festschrauben. Die Elektrode aus der Aufbewahrungslösung nehmen und in der Halterung neben dem Rührer festschrauben. Die Höhe sollte ungefähr so gewählt werden, dass die Unterkante des Motors des Rührers mit der Unterkante der Halterung abschließt. Elektrode und Rührer sollten unten ungefähr in der gleichen Höhe angebracht werden.
11. Den Probenehmer, das pH-Meter, den Computer und den Drucker einschalten.
12. Kontrollieren, ob eine ausreichende Menge Druckerpapier im Drucker ist und ob das Papier korrekt eingelegt ist.
13. Das 2 l-Kunststoffbecherglas mit frischem demin. Wasser befüllen, den Ansaugschlauch der Schlauchpumpe möglichst tief in das Becherglas stecken. Kontrollieren, ob der Schlauch mit der Schlauchpumpe verbunden ist. Die zwei Pumpschläuche in die Reiter der Pumpe einlegen, und den Reiter richtig in die Pumpe drücken, so dass die Schläuche gespannt sind. Der von der Pumpe wegführende Schlauch muss mit dem unteren Anschluss des Spülgefäßes für Elektrode und Rührer verbunden sein. Die Geschwindigkeit der Pumpe auf 99 einstellen. Überprüfen, dass der Ablaufschlauch von der Entwässerungsrinne in den Auffangbehälter für das Spülwasser gesteckt wurde und kontrollieren, dass der Behälter entleert wurde. Anschliessend die Pumpe einschalten und überprüfen, ob das Spülwasser kontinuierlich über das Spülgefäß in den Abfallbehälter fließt.
14. Schutzkappe von der Elektrolytnachfüllöffnung entfernen, Elektrode mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen und trocken tupfen (nicht reiben!, elektrostatische Aufladung!). Bei Elektroden mit KCl-Kristallen (Radiometer) kontrollieren, ob noch Kristalle in der Elektrode zu sehen sind und ob sie in der Elektrode frei beweglich sind. Sind keine Kristalle mehr zu sehen, einige KCl-Kristalle mit der Pinzette in die Elektrolyteinfüllöffnung geben.
10. Das Programm für die Messung und Eichung, wie folgt, starten:  
Nach Erscheinen des DOS-Prompt c: PHMESS eingeben und mit *Enter* bestätigen.  
Es erscheint *Gilson-Probengeber initialisieren*, und anschließend *pH-Meter initialisieren*.  
Erscheint keine Fehlermeldung, ist das Gerät messbereit. Bei fehlerhafter Initialisierung erscheint in der linken,oberen Ecke des Bildschirms *PROBLEM* und es empfiehlt sich,Probengeber und pH-Meter aus- und wieder einzuschalten, und das Programm neu zu starten. Bei Anzeige von *PROBLEM* steht in der Regel ausserdem auf dem Bildschirm, warum die Initialisierung nicht durchgeführt werden konnte. Findet dann keine „problemlose“ Initialisierung statt, sollte geprüft werden, ob der Arm des Probengebers blockiert ist, ob alle Geräte eingeschaltet und betriebsbereit sind, und ob die Verbindungskabel zwischen Drucker-Rechner, Probenehmer-Rechner, pH-Meter-Rechner, Rührer-Probenehmer richtig befestigt sind.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	4

Nach korrekter Initialisierung oder nach Drücken der *ESC*- bzw. *F10*-Taste erscheint das Hauptmenü des Messprogramms und im Display des pH-Meters ist *rs 232* zu sehen:

8. Reihenmessung, automatische Messung
9. Manuelle Reihenmessung, nichtautomatische Messung
10. Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern
11. Systemparameter
12. System reinigen
13. Rack definieren
14. Programmende

11. Zunächst den Punkt 4 aufrufen und kontrollieren, ob die Systemeinstellungen wie folgt eingegeben sind:

COM-Anschluss Probeng./pH-Meter:	2/1
Probengeber: Unit-ID:	12
Probengeber: neue XL-Serie:	N
Probengeber: max. X/Y-Weite:	3630/2380 mm/10
Probengeber: max. Tauchtiefe:	9999
Manuell benutztes Rack:	1 (=Wasserprobenrack 10 x 7)
Spülgefäß X/Y-Position:	0/0 mm/10
Spülgefäß Eintauchtiefe:	1200 mm/10
Rührzeit/Spülzeit:	30/2 sec
Spülen nach jeder Messung:	J
pH Puffer1/Puffer2:	7,00/4,00
Kontrollpuffer:	7,00/4,00/0,00
Kalibrierkontrolle Toleranz:	0.02 pH
Kontrolle nach:	10 Messungen
Bei fehlerhafter Kontrolle abbrechen:	N
Bei fehlerhafter Kontrolle Prob.wdh.:	J
Bandbreite für pH-Messung:	1 mV in 60 sec

Insbesondere prüfen, ob das richtige Rack gewählt wurde: 1 für Wasser 10 x 7. An diesen Einstellungen sollte außer der Rackauswahl, sowie nach wie vielen Proben Kontrollen gemessen werden sollen, nichts geändert werden.

11. Anschliessend den Punkt 1. **Reihenmessungen** wählen, und folgende Eingaben im erscheinenden Bildschirm für die automatische Messung der wässrigen Proben im Rack machen:

#### **Reihenmessung durchführen**

Bedienerkennzeichen:	z.B. Norbert (Name)
Bemerkung:	z.B. B01/01 (Seriennummer)
Erstes Gefäß an Position:	z.B. 1, für erstes Gefäß an Position 1 im Rack
Letztes Gefäß in Position:	z.B. 65 letzte mögliche Position für eine Probe
Erste Labornummer:	z.B. 20000, Nummer der ersten Probe
Lücken im zu messenden Rack:	die hier definierten Positionen werden übersprungen
Lücken mit Probenident. versehen:	leere Positionen werden fortlaufend nummeriert

Durch Drücken der F10-Taste gelangt man in den nächsten Bildschirm:

#### **Probendaten festlegen**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	5

Probendaten zu Gefäß Nr.: 1

Labornummer: Hier erscheint die Startnummer, die im vorangegangenen Bildschirm eingegeben wurde. Ausserdem wird hier die Probenart und das Jahr eingegeben ( z.B. B/20000/99).

Durch mehrmaliges Drücken von *Enter* wird eine Liste von Probennummern erzeugt, dabei wird die Nummer in der Mitte jeweils um 1 erhöht. Sind in einem Rack Nummernsprünge, so kann unter *Labornummer* eine neue Nummer eingegeben werden, die wieder durch mehrmaliges Drücken der *Enter*-Taste weitergezählt wird. Es entsteht eine Liste wie z.B. folgende:

1: B/20000/99  
 2: B/20001/99  
 3: B/20100/99  
 4: B/20101/99  
 5: B/20102/99

Usw. ...

**H**

16. Danach das Rack wie folgt bestücken: Die erste Position ist ganz hinten links. Von dieser Position aus das Rack von links nach rechts und von hinten nach vorn mit zu maximal 2/3 gefüllten Bechergläsern bestücken. Die letzte Position ist Position 65.

17. Die Positionen 66-70. werden wie folgt mit Pufferlösungen befüllt:

Position 66	Eichpuffer pH 7.0
Position 67	Eichpuffer pH 4.0
Position 68	Kontrollpuffer pH 7.0
Position 69	Kontrollpuffer pH 4.0
Position 70	Kontrollpuffer, z.Zt. nicht definiert

Ist das Rack fertig bestückt, die Messung durch Drücken der *F10*-Taste starten.

#### 18. Ablauf der automatischen Messung:

Nach dem Starten wird zunächst eine Eichung durchgeführt. Danach wird ein Kontrollpuffer in Position 68 mit pH 7,00 und ein Kontrollpuffer mit pH 4,00 gemessen. Liegen die Werte innerhalb der erlaubten Grenzen, so wird mit der Messung der ersten 10 Proben begonnen. Liegen die Messwerte der Kontrollpuffer außerhalb der in den Systemparametern definierten Grenzen, so wird die Eichung und die Messung der Kontrollpuffer wiederholt. Sind die Werte der Kontrollpuffer wieder außerhalb der Grenzen, so wird die Messung abgebrochen.

Nach der Messung von jeweils 10 Proben werden die zwei Kontrollpuffer gemessen. Bei zu stark abweichenden Werten wird neu geeicht, wiederum die Kontrollpuffer gemessen und falls diese wiederum fehlerhaft sind, die Messung abgebrochen. Sind sie korrekt, werden die 10 Proben vor der fehlerhaften Kontrolle wiederholt ,usw. .

Grundsätzlich wird einmal wiederholt, und falls danach wieder Fehler auftreten, die Messung abgebrochen.

19. Unter dem Punkt 2. **Manuelle Reihenmessung, nichtautomatische Messung** können einzelne Proben auch von Hand gemessen werden. Man wird nach Aufrufen dieses Punktes aufgefordert, die Elektrode in die Probe zu tauchen und mit *Enter* die Messwertaufnahme zu starten. Der Messwert wird entsprechend der in den Systemparametern definierten Bedingungen festgehalten, wenn diese erfüllt sind.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	6

20. Nach der Messung gegebenenfalls die Messdaten in einer Datei sichern (s.u.). Auswertung/Datendokumentation und das Programm unter Punkt 7. **Programmende** verlassen. Alle Geräte (s.o.) ausschalten, die Elektrolytnachfüllöffnung der Elektrode verschließen, und die Elektrode in eine ausreichende Menge 3 mol/l KCl-Lösung stellen, damit sichergestellt ist, dass sie nicht austrocknet. Das Abfallgefäß und das 2 l-Becherglas ausleeren. Die Schläuche der Schlauchpumpe aus den Halterungen nehmen und locker über die Pumpe hängen.

### Zu beachtende Details und Besonderheiten für den Messbetrieb:

22. Bei Elektroden mit Flüssigelektrolyten, die Elektrolytnachfüllöffnung vor der Messung bzw. Kalibrierung stets öffnen.
23. Elektrode nie trockenreiben, nur abtupfen, da sie sich sonst elektrostatisch auflädt, wodurch der Messwert verfälscht wird.
24. Bei der Messung wird nicht gerührt, s. Systemparameter (Rührzeit/Messzeit).
25. Bei der Messung muss das Diaphragma (Keramikstift) in der Elektrode von der Messlösung bedeckt sein.
26. Der Flüssigkeitsstand des Elektrolyten sollte mindestens 3 cm über dem Flüssigkeitsstand der Messlösung liegen, sowie mindestens 3 cm unterhalb der Elektrolyteinfüllöffnung. Ist dies nicht der Fall, Elektrolytlösung nach den Angaben auf der Elektrode oder auf dem Begleitzettel der Elektrode nachfüllen. Bei Elektroden mit KCl-Kristallen (Radiometer), sollten KCl-Kristalle in der Elektrode zu sehen sein. Ist dies nicht der Fall, einige Kristalle mit der Pinzette über die Elektrolytnachfüllöffnung in die Elektrode füllen.
27. Die Pufferlösung und die Messlösung sollten die gleiche Temperatur haben.
28. Temperaturfühler in Wasser mit gleicher Temperatur wie die Proben stellen.
29. Bei der Eichung immer erst Puffer pH 7.00, dann Puffer pH 4.00 in das Rack stellen, keine anderen Puffer benutzen.
30. Von Zeit zu Zeit die Güte der Elektrode wie folgt, überprüfen:  
Nach jeder automatischen Eichung durch das pHmess-Programm werden das Asymmetriepotential (ASY) und die Steilheit (SLO) ausgedruckt. Sie sollten in den unten angegebenen Grenzen liegen.

Unabhängig davon kann, wie folgt, manuell geeicht werden:

Für die Eichung sollte die Kalibrationsmethode AUTO CAL VAR eingestellt sein. Ist dies der Fall, die Elektrode und den Temperaturfühler in den Puffer 7.00 halten und etwas bewegen. Nachdem sich die Lösung beruhigt hat, und die Anzeige zum Stillstand gekommen ist, die CAL-Taste so oft betätigen bis SEL n 2 in der Anzeige erscheint. Die RUN/ENTER-Taste betätigen; es erscheint C1, nochmals RUN/ENTER betätigen, und abwarten, bis C2 erscheint. Elektrode und Temperaturfühler in den Puffer pH 4.00 tauchen und die RUN/ENTER-Taste betätigen. Es erscheint der Wert für die Steilheit der Elektrode (SLO), und nach erneutem Drücken der RUN/ENTER-Taste, der Wert für das Asymmetriepotential (ASY). Diese Werte sollten in folgenden Grenzen liegen:

ASY -30 bis +30 mV

SLO -62 bis - 50 mV


Liegt das Asymmetriepotential und die Steilheit (Slope) nicht in den angegebenen Grenzen (s.u.), kann versucht werden, die Elektrode zu reinigen (s.u), oder/und der Elektrolyt ausgetauscht werden. Sollten die Werte danach nicht im angegebenen Bereich liegen, muss eine neue Elektrode beschafft werden.

#### Reinigung von Elektroden:

Eine Reinigung der Elektrode sollte durchgeführt werden, wenn sich der Messwert bei pH-Werten unter 5.0 nicht innerhalb von maximal 60 s einstellt, das Messkettensymbol leer ist,

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	7

oder nur einen Strich enthält, oder der Wert für die Steilheit (SLO), bzw. das Asymmetrie-potential (ASY) außerhalb der angegebenen Grenzen liegt.

**Vorsicht:** Nur mit Handschuhen und Schutzbrille arbeiten. HF hinterlässt  schwer heilende Wunden an Haut und Schleimhäuten. Bei Kontakt der Haut, Schleimhäute mit HF, sofort mit viel Wasser spülen, HF-Salbe auftragen (Kühlschrank Sozialraum), und in jedem Fall einen Arzt aufsuchen!

Die HF-Reaktivierungslösung in ein Plastikgefäß geben (kein Glas!!), und die Elektrode eine Minute in der Lösung bewegen. Elektrode mit demin. Wasser abspülen und über Nacht in 3 mol/l KCl-Lösung aufbewahren, bei leichter Verschmutzung mit Spülmittel reinigen

31. Ausgetrocknete Elektroden (mit Flüssigelektrolyt) müssen mindestens 24 Stunden in 3 M KCl-Lösung aufbewahrt werden, bevor sie wieder benutzt werden können. Ausgetrocknete Gel-Elektrolyt-Elektroden sind oft irreversibel geschädigt und müssen ausgetauscht werden.

Die Punkte 11.-14. können nur dann kontrolliert werden, wenn sich das Gerät im manuellen Messmodus befindet, d.h. nicht vom phmess-Programm initialisiert wurde.

32. Fehlermeldung **OFL**:

-Kabel der Elektrode gebrochen

33. Fehlermeldung **E3/Messkettensymbol leer**:

-Als Eichmethode ist nicht *auto cal var* eingestellt

-Diaphragma oder Messkette verschmutzt

-Elektrolytlösung zu alt

-unzulässige Pufferlösungen

Abhilfe: Neue Pufferlösungen abfüllen und noch einmal eichen. Nach der neuen Eichung sollte das Messkettensymbol mindestens 2 Striche enthalten, und die ASY- und SLO-Werte in den angegebenen Grenzen liegen.

34. Fehlermeldung **E4 din** oder **E7**:

-keine Kalibrierung durchgeführt nach Einschalten des Gerätes

-unzulässige Pufferlösungen zur Kalibration verwendet

35. Fehlermeldung **E5/Auto check**:

-Auto-Check-Intervall abgelaufen

Abhilfe: PROG-Taste drücken. Mit den Pfeiltasten  $\updownarrow$  den Programmpunkt **run CHECK** wählen, RUN/ENTER drücken, wenn die Anzeige im Display blinkt. RUN/ENTER drücken, es erscheint tAS<sub>t</sub> tES<sub>t</sub>. Erneut RUN/ENTER drücken, und die entsprechenden Tasten (Beginn mit pH/mV) drücken, bis **LOOP tES<sub>t</sub>** erscheint. Durch Drücken der pH/mV-Taste zur Messung zurückkehren.

36. Bei einer neuen Elektrode stets prüfen, ob Memory-Effekte auftreten. Hierzu nach der Messung einer Pufferlösung eine Probe mit geringer Leitfähigkeit messen. Der Messwert der Probe sollte bekannt sein, und durch diese zweite Messung bestätigt werden. Ist dies nicht der Fall, muss unter Umständen eine andere Elektrode beschafft werden.

37. Nach Messung eines Probenracks (max. 65 Proben) sollten die Eichpufferlösungen und die Kontrollpufferlösungen erneuert werden.

38. Wurde eine gerade Zahl von Proben (10, 20, 30 etc.) gewählt, so werden nach der letzten Probe keine Kontrollpuffer mehr gemessen. Aus diesem Grund sollte eine Probe zusätzlich

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+1PHM4.1	8

in das Rack gestellt werden, um eine Kontrollpuffermessung am Ende der Messung zu veranlassen.

39. Wurde die Messung aufgrund fehlerhafter Kontrollproben unterbrochen, so kann das Programm mit ESC verlassen werden. Die Angaben für das Probenrack, d.h. Probennummern, Reihenfolge der Proben sind danach verloren und müssen neu eingegeben werden, bevor ein neuer Teller gestartet werden kann.
40. Soll manuell die Leitfähigkeit gemessen werden, so muss dies vor der Messung der pH-Werte erfolgen, da KCl aus der pH-Elektrode austritt, was die Leitfähigkeit der Proben erhöht.
41. Müssen irgendwelche Wartungsarbeiten an Elektrode oder/und Rührer durchgeführt werden, so können beide durch Aufrufen des Punktes 5. **System reinigen** in die vorderste Position links gefahren werden. Die Elektrode und der Rührer bleiben dabei oben stehen.
42. Werden die Positionen der Bechergläser vom Probengeber nicht exakt getroffen, so sollte unter Punkt 6. **Rack definieren** geprüft werden, ob folgende Einstellungen eingegeben sind:

Position 1/1:                    0/45  
Max. x:                            363/45  
Max. y:                            0/233  
Messtiefe:                        128

Hier können auch an den Einstellungen Veränderungen vorgenommen werden, falls die Positionen sich verschoben haben.

H

### 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 wie in der Gerätekurzanleitung PHM4.1 für WTW 540 GLP beschrieben, nach jeder Eichung kontrollieren.
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.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. durch Aufrufen des Punktes 3. **Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern** in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt, und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden, in der Datei gespeichert.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	pH-Meter	HH+2PHM4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2001

## p H - W E R T

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1		(1,00)	14,0

geeignet für:

Boden	AKE1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38404-5
HFA	D76.1.5.2
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

H

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

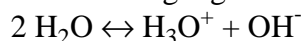
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugselektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: --	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+2PHM4.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.
- Bei Proben mit einer Leitfähigkeit unter 100 µS/cm erfolgt die Potentialeinstellung langsamer und die Potentialeinstellung wird durch Bewegen der Elektrode stark gestört.

### Analysengeräte und Zubehör:

pH-Meter 540 GLP WTW mit Temperaturfühler (automatische Temperaturkompensation) und Einstabmesskette Ag/AgCl (Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma)  
 Bechergläser Normalglas, mit ca. 2 cm Durchmesser (10 ml)  
 Probenehmer Gilson 222, mit Spülgefäß für die Elektrode und den Rührer, Fa. Gilson  
 Rührer für TOC-Analysator, Fa. Skalar  
 Halterung für den Rührer und die Elektrode, Eigenbau  
 Schlauchpumpe, Fa. Ismatec, IPN 16 mit zwei Schläuchen weiß-violett (Wasserversorgung für das Spülgefäß)  
 Rack für 10 x 7 Bechergläser s.o., Eigenbau

H

### Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)  
 Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0 Merck  
 Pufferlösungen: pH 4.01, 7.00, Mettler-Toledo, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert  
 Regenerationslösung für Elektroden, HF-haltig, von z.B. Fa. Ingold  
 Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, evtl. AgCl-haltig oder gesättigte KCl-Lösung, evtl. KCl-Kristalle (Radiometer) zum Einfüllen in die Elektrode, je nach Typ der Einstabmesskette

### Lösungen:

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 7,0
Puffer	pH 4,0

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,00
Puffer	pH 4,01
Puffer	pH 7,00

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+2PHM4.1	3

### Durchführung:

15. Vor der Messung überprüfen, ob die Elektrode (Flüssigelektrolyt-Elektrode für die Messung von Wasserproben) und der Temperaturfühler mit dem pH-Meter verbunden sind. Für jeden Stecker besteht nur eine Möglichkeit, d. h. ein Falschanschluss ist nicht möglich. Der Temperaturfühler wird in ein Becherglas mit Wasser ausserhalb des Probenehmers gestellt.
16. Überprüfen, ob das pH-Meter und der Probenehmer mit dem Computer verbunden sind. Das pH-Meter muss an der seriellen Schnittstelle COM1 angeschlossen sein, der Probenehmer an der seriellen Schnittstelle COM2.
17. Den Rührer (kleiner silberner Rührer) mit dem Probenehmer verbinden (an der Rückseite des Probenehmers, oben links) und in der Halterung festschrauben. Die Elektrode aus der Aufbewahrungslösung nehmen und in der Halterung neben dem Rührer festschrauben. Die Höhe sollte ungefähr so gewählt werden, dass die Unterkante des Motors des Rührers mit der Unterkante der Halterung abschliesst. Elektrode und Rührer sollten unten ungefähr in der gleichen Höhe angebracht werden.
18. Den Probenehmer, das pH-Meter, den Computer und den Drucker einschalten.
19. Kontrollieren, ob eine ausreichende Menge Druckerpapier im Drucker ist, und ob das Papier korrekt eingelegt ist.
20. Das 2 l-Kunststoffbecherglas mit frischem demin. Wasser befüllen, den Ansaugschlauch der Schlauchpumpe möglichst tief in das Becherglas stecken. Kontrollieren, ob der Schlauch mit der Schlauchpumpe verbunden ist. Die zwei Pumpschläuche in die Reiter der Pumpe einlegen, und den Reiter richtig in die Pumpe drücken, so dass die Schläuche gespannt sind. Der von der Pumpe wegführende Schlauch muss mit dem unteren Anschluss des Spülgefässes für Elektrode und Rührer verbunden sein. Die Geschwindigkeit der Pumpe auf 99 einstellen. Überprüfen, dass der Ablaufschlauch von der Entwässerungsrinne in den Auffangbehälter für das Spülwasser gesteckt wurde und kontrollieren, dass der Behälter entleert wurde. Anschliessend die Pumpe einschalten und überprüfen, ob das Spülwasser kontinuierlich über das Spülgefäss in den Abfallbehälter fliesst.
21. Schutzkappe von der Elektrolytnachfüllöffnung entfernen, Elektrode mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen und trocken tupfen (nicht reiben!, elektrostatische Aufladung!). Bei Elektroden mit KCl-Kristallen (Radiometer) kontrollieren, ob noch Kristalle in der Elektrode zu sehen sind und ob sie in der Elektrode frei beweglich sind. Sind keine Kristalle mehr zu sehen, einige KCl-Kristalle mit der Pinzette in die Elektrolyteinfüllöffnung geben.
12. Das Programm für die Messung und Eichung wie folgt starten:  
 Nach Erscheinen des DOS-Prompt c: PHMESS eingeben und mit *Enter* bestätigen.  
 Es erscheint *Gilson-Probengeber initialisieren*, und anschließend *pH-Meter initialisieren*.  
 Erscheint keine Fehlermeldung, ist das Gerät messbereit. Bei fehlerhafter Initialisierung erscheint in der linken oberen Ecke des Bildschirms *PROBLEM* und es empfiehlt sich, Probengeber und pH-Meter aus- und wieder einzuschalten, und das Programm neu zu starten. Bei Anzeige von *PROBLEM* steht in der Regel ausserdem auf dem Bildschirm warum die Initialisierung nicht durchgeführt werden konnte. Findet dann keine „problemlose“ Initialisierung statt, sollte geprüft werden, ob der Arm des Probengebers blockiert ist, ob alle Geräte eingeschaltet und betriebsbereit sind, und ob die Verbindungskabel zwischen Drucker-Rechner, Probenehmer-Rechner, pH-Meter-Rechner, Rührer-Probenehmer richtig fest sind.  
 Nach korrekter Initialisierung oder nach Drücken der *ESC*- bzw. *F10*-Taste erscheint das Hauptmenü des Messprogramms und im Display des pH-Meters ist *rs 232* zu sehen:

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+2PHM4.1	4

- 15. Reihenummessung, automatische Messung
- 16. Manuelle Reihenummessung, nichtautomatische Messung
- 17. Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern
- 18. Systemparameter
- 19. System reinigen
- 20. Rack definieren
- 21. Programmende

13. Zunächst den Punkt 4 aufrufen und kontrollieren, ob die Systemeinstellungen, wie folgt eingegeben sind:

COM-Anschluss Probeng./pH-Meter:	2/1
Probengeber: Unit-ID:	12
Probengeber: neue XL-Serie:	N
Probengeber: max. X/Y-Weite:	3630/2380 mm/10
Probengeber: max. Tauchtiefe:	9999
Manuell benutztes Rack:	1 (=Wasserprobenrack 10 x 7)
Spülgefäß, X/Y-Position:	0/0 mm/10
Spülgefäß, Eintauchtiefe:	1200 mm/10
Rührzeit/Spülzeit:	30/2 sec
Spülen nach jeder Messung:	J
pH-Puffer1/ -Puffer2:	7,00/4,00
Kontrollpuffer:	7,00/4,00/0,00
Kalibrierkontrolle Toleranz:	0.02 pH
Kontrolle nach:	10 Messungen
Bei fehlerhafter Kontrolle abbrechen:	N
Bei fehlerhafter Kontrolle Prob.wdh.:	J
Bandbreite für pH-Messung:	1 mV in 60 sec

**H**

Insbesondere prüfen, ob das richtige Rack gewählt wurde: 1 für Wasser 10 x 7. An diesen Einstellungen sollte außer der Rackauswahl, sowie nach wie vielen Proben Kontrollen gemessen werden sollen, nichts geändert werden.

12. Anschliessend den Punkt 1. **Reihenummessungen** wählen und folgende Eingaben im erscheinenden Bildschirm für die automatische Messung der wässrigen Proben im Rack machen:

#### **Reihenummessung durchführen**

Bedienerkennzeichen:	z.B. Norbert (Name)
Bemerkung:	z.B. B01/01 (Seriennummer)
Erstes Gefäß an Position:	z.B. 1, für erstes Gefäß an Position 1 im Rack
Letztes Gefäß in Position:	z.B. 65 letzte mögliche Position für eine Probe
Erste Labornummer:	z.B. 20000, Nummer der ersten Probe
Lücken im zu messenden Rack:	die hier definierten Positionen werden übersprungen
Lücken mit Probenident. versehen:	leere Positionen werden fortlaufend nummeriert

Durch Drücken der F10-Taste gelangt man in den nächsten Bildschirm:

#### **Probandaten festlegen**

Probandaten zu Gefäß Nr.: 1

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+2PHM4.1	5

Labornummer: Hier erscheint die Startnummer, die im vorangegangenen Bildschirm eingegeben wurde. Ausserdem wird hier die Probenart und das Jahr eingegeben ( z.B. B/20000/99).

Durch mehrmaliges Drücken von *Enter* wird eine Liste von Probennummern erzeugt. Dabei wird die Nummer in der Mitte jeweils um 1 erhöht. Sind in einem Rack Nummernsprünge, so kann unter *Labornummer* eine neue Nummer eingegeben werden, die wieder durch mehrmaliges Drücken der *Enter*-Taste weitergezählt wird. Es entsteht eine Liste wie z.B. folgende:

1: B/20000/99  
2: B/20001/99  
3: B/20100/99  
4: B/20101/99  
5: B/20102/99

usw. ...

H

21. Danach das Rack wie folgt bestücken: Die erste Position ist ganz hinten links. Von dieser Position aus das Rack von links nach rechts und von hinten nach vorn mit zu maximal 2/3 gefüllten Bechergläsern bestücken. Die letzte Position ist Position 65.

22. Die Positionen 66-70. werden wie folgt mit Pufferlösungen befüllt:

Position 66 Eichpuffer pH 7.0  
Position 67 Eichpuffer pH 4.0  
Position 68 Kontrollpuffer pH 7.0  
Position 69 Kontrollpuffer pH 4.0  
Position 70 Kontrollpuffer z.Zt. nicht definiert

Ist das Rack fertig bestückt, die Messung durch Drücken der *F10*-Taste starten.

23. **Ablauf der automatischen Messung:**

Nach dem Starten wird zunächst eine Eichung durchgeführt. Danach wird ein Kontrollpuffer in Position 68 mit pH 7,00 und ein Kontrollpuffer mit pH 4,00 gemessen. Liegen die Werte innerhalb der erlaubten Grenzen, so wird mit der Messung der ersten 10 Proben begonnen. Liegen die Messwerte der Kontrollpuffer außerhalb der in den Systemparametern definierten Grenzen, so wird die Eichung und die Messung der Kontrollpuffer wiederholt. Sind die Werte der Kontrollpuffer wieder außerhalb der Grenzen, so wird die Messung abgebrochen.

Nach der Messung von jeweils 10 Proben werden die zwei Kontrollpuffer gemessen. Bei zu stark abweichenden Werten wird neu geeicht, wiederum die Kontrollpuffer gemessen, und falls diese wiederum fehlerhaft sind, die Messung abgebrochen. Sind sie korrekt, werden die 10 Proben vor der fehlerhaften Kontrolle wiederholt, usw..

Grundsätzlich wird einmal wiederholt, und falls danach wieder Fehler auftreten, die Messung abgebrochen.

24. Unter dem Punkt 2. **Manuelle Reihenmessung, nichtautomatische Messung** können einzelne Proben auch von Hand gemessen werden. Man wird nach Aufrufen dieses Punktes aufgefordert, die Elektrode in die Probe zu tauchen und mit *Enter* die Messwertaufnahme zu starten. Der Messwert wird entsprechend der in den Systemparametern definierten Bedingungen festgehalten, wenn diese erfüllt sind.

25. Nach der Messung gegebenenfalls die Messdaten in einer Datei sichern (s.u.), Auswertung/Datendokumentation und das Programm unter Punkt 7. **Programmende** verlassen, alle Geräte (s.o.) ausschalten, die Elektrolytnachfüllöffnung der Elektrode verschließen, und die Elektrode in eine ausreichende Menge 3 mol/l KCl-Lösung stellen, damit sichergestellt ist, dass

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+2PHM4.1	6

sie nicht austrocknet. Das Abfallgefäß und das 2 l Becherglas ausleeren. Die Schläuche der Schlauchpumpe aus den Halterungen nehmen und locker über die Pumpe hängen.

### Zu beachtende Details und Besonderheiten für den Messbetrieb:

43. Bei Elektroden mit Flüssigelektrolyten, die Elektrolytnachfüllöffnung vor der Messung bzw. Kalibrierung stets öffnen.
44. Elektrode nie trockenreiben, nur abtupfen, da sie sich sonst elektrostatisch auflädt, wodurch der Messwert verfälscht wird.
45. Bei der Messung wird nicht gerührt, s. Systemparameter (Rührzeit/Messzeit).
46. Bei der Messung muss das Diaphragma (Keramikstift) in der Elektrode von der Messlösung bedeckt sein.
47. Der Flüssigkeitsstand des Elektrolyten sollte mindestens 3 cm über dem Flüssigkeitsstand der Messlösung liegen, sowie mindestens 3 cm unterhalb der Elektrolyteinfüllöffnung. Ist dies nicht der Fall, Elektrolytlösung nach den Angaben auf der Elektrode oder auf dem Begleitzettel der Elektrode nachfüllen. Bei Elektroden mit KCl-Kristallen (Radiometer), sollten KCl-Kristalle in der Elektrode zu sehen sein. Ist dies nicht der Fall, einige Kristalle mit der Pinzette über die Elektrolytnachfüllöffnung in die Elektrode füllen.
48. Die Pufferlösung und Messlösung sollten die gleiche Temperatur haben.
49. Temperaturfühler in Wasser mit gleicher Temperatur wie die Proben stellen.
50. Bei der Eichung immer erst Puffer pH 7.00, dann Puffer pH 4.00 in das Rack stellen, keine anderen Puffer benutzen.
51. Von Zeit zu Zeit die Güte der Elektrode wie folgt überprüfen:  
Nach jeder automatischen Eichung durch das pHmess-Programm werden das Asymmetriepotential (ASY) und die Steilheit (SLO) ausgedruckt. Sie sollten in den unten angegebenen Grenzen liegen.

Unabhängig davon kann wie folgt manuell geeicht werden:

Für die Eichung sollte die Kalibrationsmethode AUTO CAL VAR eingestellt sein. Ist dies der Fall, die Elektrode und den Temperaturfühler in den Puffer 7.00 halten, und etwas bewegen. Nachdem sich die Lösung beruhigt hat und die Anzeige zum Stillstand gekommen ist, die CAL-Taste so oft betätigen, bis SEL n 2 in der Anzeige erscheint. Die RUN/ENTER-Taste betätigen, es erscheint C1, nochmals RUN/ENTER betätigen, und abwarten bis C2 erscheint. Elektrode und Temperaturfühler in den Puffer pH 4.00 tauchen und die RUN/ENTER-Taste betätigen. Es erscheint der Wert für die Steilheit der Elektrode (SLO) und nach erneutem Drücken der RUN/ENTER-Taste, der Wert für das Asymmetriepotential (ASY). Diese Werte sollten in folgenden Grenzen liegen:

ASY -30 bis +30 mV

SLO -62 bis - 50 mV


Liegt das Asymmetriepotential und die Steilheit (Slope) nicht in den angegebenen Grenzen (s.u.), kann versucht werden, die Elektrode zu reinigen (s.u.), oder/und der Elektrolyt ausgetauscht werden. Sollten die Werte danach nicht im angegebenen Bereich liegen, muss eine neue Elektrode beschafft werden.

#### Reinigung von Elektroden:

Eine Reinigung der Elektrode sollte durchgeführt werden, wenn sich der Messwert bei pH-Werten unter 5.0 nicht innerhalb von maximal 60 s einstellt, das Messkettensymbol leer ist oder nur einen Strich enthält, oder der Wert für die Steilheit (SLO), bzw. das Asymmetriepotential (ASY) außerhalb der angegebenen Grenzen liegt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+2PHM4.1	7

Die HF-Reaktivierungslösung in ein Plastikgefäß geben (kein Glas!!) und die Elektrode eine Minute in der Lösung bewegen. Elektrode mit demin. Wasser abspülen und über Nacht in 3 mol/l KCl-Lösung aufbewahren, bei leichter Verschmutzung mit Spülmittel reinigen.

**Vorsicht: Nur mit Handschuhen und Schutzbrille arbeiten. HF hinterlässt  schwer heilende Wunden an Haut und Schleimhäuten. Bei Kontakt der Haut, Schleimhäute mit HF, sofort mit viel Wasser spülen, HF-Salbe auftragen (Kühlschrank Sozialraum), und in jedem Fall einen Arzt aufsuchen!**

52. Ausgetrocknete Elektroden (mit Flüssigelektrolyt) müssen mindestens 24 Stunden in 3 M KCl-Lösung aufbewahrt werden, bevor sie wieder benutzt werden können. Ausgetrocknete Gel-Elektrolyt-Elektroden sind oft irreversibel geschädigt, und müssen ausgetauscht werden.

H

Die Punkte 11.-14. können nur dann kontrolliert werden, wenn sich das Gerät im manuellen Messmodus befindet, d.h. nicht vom phmess-Programm initialisiert wurde.

53. Fehlermeldung **OFL**:

-Kabel der Elektrode gebrochen

54. Fehlermeldung **E3/Messkettensymbol leer**:

-als Eichmethode ist nicht *auto cal var* eingestellt

- Diaphragma oder Messkette verschmutzt

-Elektrolytlösung zu alt

-unzulässige Pufferlösungen

Abhilfe: Neue Pufferlösungen abfüllen und noch einmal eichen. Nach der neuen Eichung sollte das Messkettensymbol mindestens 2 Striche enthalten, und die ASY- und SLO-Werte in den angegebenen Grenzen liegen.

55. Fehlermeldung **E4 din** oder **E7**:

-keine Kalibrierung durchgeführt nach Einschalten des Gerätes

-unzulässige Pufferlösungen zur Kalibration verwendet

56. Fehlermeldung **E5/Auto check**:

-Auto-Check-Intervall abgelaufen

Abhilfe: PROG-Taste drücken. mit den Pfeiltasten  $\updownarrow$  den Programmpunkt run CHECK wählen. RUN/ENTER drücken, wenn die Anzeige im Display blinkt. RUN/ENTER drücken, es erscheint tAS<sub>t</sub> tES<sub>t</sub>. Erneut RUN/ENTER drücken und die entsprechenden Tasten (Beginn mit pH/mV) drücken, bis LOOP tES<sub>t</sub> erscheint. Durch Drücken der pH/mV-Taste zur Messung zurückkehren.

57. Bei einer neuen Elektrode stets prüfen, ob Memory-Effekte auftreten. Hierzu nach der Messung einer Pufferlösung eine Probe mit geringer Leitfähigkeit messen. Der Messwert der Probe sollte bekannt sein, und durch diese zweite Messung bestätigt werden. Ist dies nicht der Fall, muss unter Umständen eine andere Elektrode beschafft werden.

58. Nach Messung eines Probenracks (max. 65 Proben) sollten die Eichpufferlösungen und die Kontrollpufferlösungen erneuert werden

59. Wurde eine gerade Zahl von Proben (10, 20, 30 etc.) gewählt, so werden nach der letzten Probe keine Kontrollpuffer mehr gemessen. Aus diesem Grund sollte eine Probe zusätzlich in das Rack gestellt werden, um eine Kontrollpuffermessung am Ende der Messung zu veranlassen.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+2PHM4.1	8

60. Wurde die Messung aufgrund fehlerhafter Kontrollproben unterbrochen, so kann das Programm mit ESC verlassen werden. Die Angaben für das Probenrack, d.h. Probennummern, Reihenfolge der Proben, sind danach verloren und müssen neu eingegeben werden, bevor ein neuer Teller gestartet werden kann.
61. Soll manuell die Leitfähigkeit gemessen werden, so muss dies vor der Messung der pH-Werte erfolgen, da KCl aus der pH-Elektrode austritt, was die Leitfähigkeit der Proben erhöht.
62. Müssen irgendwelche Wartungsarbeiten an Elektrode oder/und Rührer durchgeführt werden, so können beide durch Aufrufen des Punktes 5. **System reinigen** in die vorderste Position links gefahren werden. Die Elektrode und der Rührer bleiben dabei oben stehen.
63. Werden die Positionen der Bechergläser vom Probengeber nicht exakt getroffen, so sollte unter Punkt 6. **Rack definieren** geprüft werden, ob folgende Einstellungen eingegeben sind:

Position 1/1:                    0/45  
Max. x:                            363/45  
Max. y:                            0/233  
Messtiefe:                        128

Hier können auch an den Einstellungen Veränderungen vorgenommen werden, falls die Positionen sich verschoben haben.

**H**

### 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 wie in der Gerätekurzanleitung PHM4.1 für WTW 540 GLP beschrieben, nach jeder Eichung kontrollieren.
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.
Wiederholungsmessungen	QMP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. durch Aufrufen des Punktes 3. **Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern** in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt, und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden, in der Datei gespeichert.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM5.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

## p H - W E R T

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
pHH2O3.1, pHCaCl23.1, pHKCl3.1		(1,00)	14,0

geeignet für:

Boden	pHH2O3.1, pHCaCl23.1, pHKCl3.1
Humus	pHH2O3.1, pHCaCl23.1, pHKCl3.1
Pflanze	
Wasser	

H

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	D76.1.5.1
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

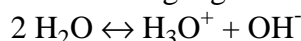
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugelektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: --	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM5.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.

### Analysengeräte und Zubehör:

pH-Meter 540 GLP WTW, mit Temperaturfühler (automatische Temperaturkompensation) und Einstabmesskette Ag/AgCl, Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma  
 PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene Nr. 6250-9050  
 Probenehmer Gilson 222, mit Spülgefäß für die Elektrode und den Rührer, Fa. Gilson  
 Rührer, Fa. Gilson  
 Halterung für den Rührer und die Elektrode, Eigenbau  
 Schlauchpumpe, Fa. Ismatec, IPN 16 mit zwei Schläuchen weiß-violett (Wasserversorgung für das Spülgefäß)  
 Rack für 10 x 6 PE-Gefäße (s.o.), Eigenbau

**H**

### 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  
 Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, evtl. AgCl-haltig oder gesättigte KCl-Lösung, evtl. KCl-Kristalle (Radiometer) zum Einfüllen in die Elektrode, je nach Typ der Einstabmesskette

### Lösungen:

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

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

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	PH 4,00
Puffer	PH 4,01
Puffer	PH 7,00

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM5.1	3

### Durchführung:

22. Vor der Messung überprüfen, ob die Elektrode (gelgefüllte Elektrode für Feststoffsuspensionen) und der Temperaturfühler mit dem pH-Meter verbunden sind. Für jeden Stecker besteht nur eine Möglichkeit, d. h. ein Falschanschluss ist nicht möglich. Der Temperaturfühler wird in ein Becherglas mit Wasser ausserhalb des Probenehmers gestellt.
23. Überprüfen, ob das pH-Meter und der Probenehmer mit dem Computer verbunden sind. Das pH-Meter muss an der seriellen Schnittstelle COM1 angeschlossen sein, der Probenehmer an der seriellen Schnittstelle COM2.
24. Den Rührer (großer, silberner Rührer) mit dem Probenehmer verbinden (an der Rückseite des Probenehmers, oben links), und in der Halterung festschrauben. Die Elektrode neben dem Rührer festschrauben. Die Höhe sollte so gewählt werden, dass die runde Rührerplatte unterhalb der Unterkante der Elektrode ist. Der Rührer sollte so weit in das PE-Gefäss eintauchen, dass die Elektrode bei abgesetzter Probe sich in der überstehenden Lösung und nicht im Sediment befindet.
25. Den Probenehmer, das pH-Meter, den Computer, den Bildschirm und den Drucker einschalten.
26. Kontrollieren, ob eine ausreichende Menge Druckerpapier im Drucker ist, und ob das Papier korrekt eingelegt ist.
27. Das 2 l-Kunststoffbecherglas mit frischem, demin. Wasser befüllen und den Ansaugschlauch der Schlauchpumpe möglichst tief in das Becherglas stecken. Kontrollieren, ob der Schlauch mit der Schlauchpumpe verbunden ist. Die zwei Pumpschläuche in die Reiter der Pumpe einlegen, und den Reiter richtig in die Pumpe drücken, so dass die Schläuche gespannt sind. Der von der Pumpe wegführende Schlauch muss mit dem unteren Anschluss des Spülgefässes für Elektrode und Rührer verbunden sein. Die Geschwindigkeit der Pumpe auf 99 einstellen. Überprüfen, dass der Ablaufschlauch von der Entwässerungsrinne in den Auffangbehälter für das Spülwasser gesteckt wurde und kontrollieren, dass der Behälter entleert wurde. Anschliessend die Pumpe einschalten, und überprüfen, ob das Spülwasser kontinuierlich über das Spülgefäss in den Abfallbehälter fliesst.
28. Elektrode mit demin. H<sub>2</sub>O abspülen und trockentupfen (nicht reiben! elektrostatische Aufladung!).
14. Das Programm für die Messung und Eichung, wie folgt, starten:  
 Nach Erscheinen des DOS-Prompt c: PHMESS eingeben und mit *Enter* bestätigen.  
 Es erscheint *Gilson-Probengeber initialisieren*, und anschließend *pH-Meter initialisieren*.  
 Erscheint keine Fehlermeldung, ist das Gerät messbereit. Bei fehlerhafter Initialisierung erscheint in der linken oberen Ecke des Bildschirms *PROBLEM* und ein Hinweis darauf, wo das Problem zu suchen ist. Es empfiehlt sich, Probengeber und das pH-Meter aus- und wieder einzuschalten, und das Programm neu zu starten. Findet danach keine „problemlose“ Initialisierung statt, sollte geprüft werden, ob der Arm des Probengebers blockiert ist, ob alle Geräte eingeschaltet und betriebsbereit sind, und ob die Verbindungskabel zwischen Drucker-Rechner, Probenehmer-Rechner, pH-Meter-Rechner, Rührer-Probenehmer richtig fest sind.  
 Nach korrekter Initialisierung oder nach Drücken der *ESC*- bzw. *F10*-Taste erscheint das Hauptmenü des Messprogramms und im Display des pH-Meters ist *rs 232* zu sehen:
  22. Reihenmessung, automatische Messung
  23. Manuelle Reihenmessung, nichtautomatische Messung
  24. Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern
  25. Systemparameter

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM5.1	4

26. System reinigen  
 27. Rack definieren  
 28. Programmende  
 15. Zunächst den **Punkt 4** aufrufen und kontrollieren, ob die Systemeinstellungen wie folgt eingegeben sind:

COM-Anschluss Probeng./pH-Meter:	2/1
Probengeber: Unit-ID:	12
Probengeber: neue XL-Serie:	N
Probengeber, max. X/Y-Weite:	3630/2380 mm/10
Probengeber, max. Tauchtiefe:	9999
Manuell benutztes Rack:	2 (=Boden/Humusprobenrack 10 x 6)
Spülgefäß, X/Y-Position:	0/0 mm/10
Spülgefäß, Eintauchtiefe:	1200 mm/10
Rührzeit/Spülzeit:	30/2 sec
Spülen nach jeder Messung:	J
pH Puffer1/Puffer2:	7,00/4,00
Kontrollpuffer:	7,00/4,00/0,00
Kalibrierkontrolle Toleranz:	0,02 pH
Kontrolle nach:	10 Messungen
Bei fehlerhafter Kontrolle, abrechnen:	N
Bei fehlerhafter Kontrolle, Prob.wdh.:	J
Bandbreite für pH-Messung:	1 mV in 60 sec

Insbesondere prüfen, ob das richtige Rack gewählt wurde: 2 für Boden- und Humusproben 10 x 6. An diesen Einstellungen sollte außer der Rackauswahl, sowie nach wie vielen Proben die Kontrollen gemessen werden sollen, nichts geändert werden.

9. Anschliessend den Punkt 1. **Reihenmessungen** wählen, und folgende Eingaben im erscheinenden Bildschirm für die automatische Messung der Wasserproben im Rack machen:

#### **Reihenmessung durchführen**

Bedienerkennzeichen:	z.B. Loan (Name)
Bemerkung:	z.B. B01/00 (Seriennummer)
Erstes Gefäß an Position:	z.B. 1, für erstes Gefäß an Position 1 im Rack
Letztes Gefäß in Position:	z.B. 55 letzte mögliche Position für eine Probe
Erste Labornummer:	z.B. 20000, Nummer der ersten Probe
Lücken im zu messenden Rack:	die hier definierten Positionen werden übersprungen
Lücken mit Probenident. versehen:	leere Positionen werden fortlaufend nummeriert

Durch Drücken der F10-Taste gelangt man in den nächsten Bildschirm:

#### **Probendaten festlegen**

Probendaten zu Gefäß Nr.:	1
Labornummer:	Hier erscheint die Startnummer, die im vorangegangenen Bildschirm eingegeben wurde. Ausserdem wird hier die Probenart und das Jahr eingegeben ( z.B. B/20000/99).

Durch mehrmaliges Drücken von *Enter* wird eine Liste von Probennummern erzeugt. Dabei wird die Nummer in der Mitte jeweils um 1 erhöht. Sind in einem Rack Nummernsprünge, so kann unter *Labornummer* eine neue Nummer eingegeben werden, die wieder durch mehr-

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM5.1	5

maliges Drücken der *Enter*-Taste weitergezählt wird. Es entsteht eine Liste wie z.B. folgende:

- 1: B/20000/99
- 2: B/20001/99
- 3: B/20100/99
- 4: B/20101/99
- 5: B/20102/99

usw. ...

26. Rack, wie folgt, bestücken: Die erste Position ist ganz hinten links. Von dieser Position aus das Rack von links nach rechts und von hinten nach vorn mit PE-Gefäßen, mit Boden-, oder Humussuspension bestücken. Die letzte Position ist Position 55.
27. Die Positionen 56-60. werden ,wie folgt, mit Pufferlösungen befüllt:
- |             |                                      |
|-------------|--------------------------------------|
| Position 56 | Eichpuffer pH 7.0                    |
| Position 57 | Eichpuffer pH 4.0                    |
| Position 58 | Kontrollpuffer pH 7.0                |
| Position 59 | Kontrollpuffer pH 4.0                |
| Position 60 | Kontrollpuffer z.Zt. nicht definiert |

H

Ist das Rack fertig bestückt, die Messung durch Drücken der *F10*-Taste starten.

#### 28. Ablauf der automatischen Messung:

Nach dem Starten wird zunächst eine Eichung durchgeführt. Danach wird ein Kontrollpuffer in Position 68 mit pH 7,00 und ein Kontrollpuffer mit pH 4,00 gemessen. Liegen die Werte innerhalb der erlaubten Grenzen, so wird mit der Messung der ersten 10 Proben begonnen. Liegen die Messwerte der Kontrollpuffer außerhalb der in den Systemparametern definierten Grenzen, so wird die Eichung und die Messung der Kontrollpuffer wiederholt. Sind die Werte der Kontrollpuffer wieder außerhalb der Grenzen, so wird die Messung abgebrochen.

Nach der Messung von jeweils 10 Proben, werden die zwei Kontrollpuffer gemessen; bei zu stark abweichenden Werten wird neu geeicht, wiederum die Kontrollpuffer gemessen, und falls diese wiederum fehlerhaft sind, die Messung abgebrochen. Sind sie korrekt, werden die 10 Proben vor der fehlerhaften Kontrolle wiederholt (usw.).

Grundsätzlich wird einmal wiederholt, und falls danach wieder Fehler auftreten, die Messung abgebrochen.

29. Unter dem Punkt 2. **Manuelle Reihenmessung, nichtautomatische Messung** können einzelne Proben auch von Hand gemessen werden. Man wird nach Aufrufen dieses Punktes aufgefordert, die Elektrode in die Probe zu tauchen und mit *Enter* die Messwertaufnahme zu starten. Der Messwert wird, entsprechend der in den Systemparametern definierten Bedingungen, festgehalten, wenn diese erfüllt sind.
30. Nach der Messung gegebenenfalls die Messdaten in einer Datei sichern (s.u.), Auswertung/Datendokumentation und das Programm unter Punkt 7. **Programmende** verlassen. Alle Geräte (s.o.) ausschalten, und die Elektrode in eine ausreichende Menge 3 mol/l KCl-Lösung stellen, damit sichergestellt ist, dass sie nicht austrocknet. Das Abfallgefäß und das 2 l-Becherglas ausleeren. Die Schläuche der Schlauchpumpe aus den Halterungen nehmen, und locker über die Pumpe hängen.

#### Zu beachtende Details und Besonderheiten für den Messbetrieb:

64. Elektrode nie trockenreiben, nur abtupfen, da sie sich sonst elektrostatisch auflädt, wodurch der Messwert verfälscht wird.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM5.1	6

65. Bei der Messung wird nicht gerührt, s. Systemparameter (Rührzeit/Messzeit).
66. Bei der Messung muss das Diaphragma (Keramikstift) in der Elektrode von der Messlösung bedeckt sein.
67. Die Pufferlösung und die Messlösung sollten die gleiche Temperatur haben.
68. Temperaturfühler in Wasser mit gleicher Temperatur wie die Proben stellen.
69. Bei der Eichung immer erst Puffer pH 7.00, dann Puffer pH 4.00 in das Rack stellen, keine anderen Puffer benutzen.
70. Von Zeit zu Zeit die Güte der Elektrode, wie folgt, überprüfen:  
Nach jeder automatischen Eichung durch das pHmess-Programm wird das Asymmetriepotential (ASY) und die Steilheit (SLO) ausgedruckt. Sie sollten in den unten angegebenen Grenzen liegen.

Unabhängig davon kann ,wie folgt, manuell geeicht werden:

Für die Eichung sollte die Kalibrationsmethode AUTO CAL VAR eingestellt sein. Ist dies der Fall, die Elektrode und den Temperaturfühler in den Puffer 7.00 halten und etwas bewegen. Nachdem sich die Lösung beruhigt hat und die Anzeige zum Stillstand gekommen ist, die CAL-Taste so oft betätigen bis SEL n 2 in der Anzeige erscheint. Die RUN/ENTER-Taste betätigen, es erscheint C1. Nochmals RUN/ENTER betätigen und abwarten, bis C2 erscheint. Elektrode und Temperaturfühler in den Puffer pH 4.00 tauchen, und die RUN/ENTER-Taste betätigen. Es erscheint der Wert für die Steilheit der Elektrode (SLO), und nach erneutem Drücken der RUN/ENTER-Taste der Wert für das Asymmetriepotential (ASY). Diese Werte sollten in folgenden Grenzen liegen:


ASY -30 bis +30 mV

SLO -62 bis - 50 mV

Liegt das Asymmetriepotential und die Steilheit (Slope) nicht in den angegebenen Grenzen (s.u.), kann versucht werden, die Elektrode zu reinigen (s. u.), oder/und der Elektrolyt ausgetauscht werden. Sollten die Werte danach nicht im angegebenen Bereich liegen, muss eine neue Elektrode beschafft werden.

#### Reinigung von Elektroden:

Eine Reinigung der Elektrode sollte durchgeführt werden, wenn sich der Messwert bei pH-Werten unter 5.0 nicht innerhalb von maximal 60 s einstellt, das Messkettensymbol leer ist, oder nur einen Strich enthält, oder der Wert für die Steilheit (SLO), bzw. das Asymmetriepotential (ASY) außerhalb der angegebenen Grenzen liegt.

**Vorsicht: Nur mit Handschuhen und Schutzbrille arbeiten. HF hinterlässt  schwer heilende Wunden an Haut und Schleimhäuten. Bei Kontakt der Haut, Schleimhäute mit HF, sofort mit viel Wasser spülen, HF-Salbe auftragen (Kühlschrank Sozialraum), und in jedem Fall einen Arzt aufsuchen!**

Die HF-Reaktivierungslösung in ein Plastikgefäß geben (kein Glas!!) und die Elektrode eine Minute in der Lösung bewegen. Elektrode mit demin. Wasser abspülen, und über Nacht in 3 mol/l KCl-Lösung aufbewahren. Bei leichter Verschmutzung mit Spülmittel reinigen.

71. Ausgetrocknete Elektroden müssen mindestens 24 Stunden in 3 M KCl-Lösung aufbewahrt werden, bevor sie wieder benutzt werden können. Ausgetrocknete Gel-Elektrolyt-Elektroden sind jedoch meistens irreversibel geschädigt und müssen ausgetauscht werden.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM5.1	7

Die Punkte 9.-12. können nur dann kontrolliert werden, wenn sich das Gerät im manuellen Messmodus befindet, d.h. nicht vom phmess-Programm initialisiert wurde.

72. Fehlermeldung **OFL**:  
-Kabel der Elektrode gebrochen
73. Fehlermeldung **E3/Messkettensymbol leer**:  
-Diaphragma oder Messkette verschmutzt  
-Elektrolytlösung zu alt  
-unzulässige Pufferlösungen  
Abhilfe: Neue Pufferlösungen abfüllen und noch einmal eichen. Nach der neuen Eichung sollte das Messkettensymbol mindestens 2 Striche enthalten und die ASY- und SLO-Werte in den angegebenen Grenzen liegen.
74. Fehlermeldung **E4 din** oder **E7**:  
-keine Kalibrierung durchgeführt, nach Einschalten des Gerätes  
-unzulässige Pufferlösungen zur Kalibration verwendet
75. Fehlermeldung **E5/Auto check**:  
-Auto-Check-Intervall abgelaufen,  
Abhilfe: PROG-Taste drücken. Mit den Pfeiltasten  $\updownarrow$  den Programmpunkt **run CHECK** wählen. RUN/ENTER drücken, wenn die Anzeige im Display blinkt. Nochmals RUN/ENTER drücken, es erscheint **tASt tESt**. RUN/ENTER drücken, und die entsprechenden Tasten (Beginn mit pH/mV) drücken, bis **LOOP tESt** erscheint. Durch Drücken der pH/mV-Taste zur Messung zurückkehren.
76. Bei einer neuen Elektrode stets prüfen, ob Memory-Effekte auftreten. Hierzu nach der Messung einer Pufferlösung, eine Probe mit geringer Leitfähigkeit messen. Der Messwert der Probe sollte bekannt sein, und durch diese zweite Messung bestätigt werden. Ist dies nicht der Fall, muss unter Umständen eine andere Elektrode beschafft werden.
77. Nach Messung eines Probenracks (max. 55 Proben), sollten die Eichpufferlösungen und die Kontrollpufferlösungen erneuert werden.
78. Wurde eine gerade Zahl von Proben (10, 20, 30 etc.) gewählt, so werden nach der letzten Probe keine Kontrollpuffer mehr gemessen. Aus diesem Grund sollte eine Probe zusätzlich in das Rack gestellt werden, um eine Kontrollpuffermessung am Ende der Messung zu veranlassen.
79. Wurde die Messung aufgrund fehlerhafter Kontrollproben unterbrochen, so kann das Programm mit ESC verlassen werden. Die Angaben für das Probenrack, d.h. Probennummern, Reihenfolge der Proben, sind danach verloren und müssen neu eingegeben werden, bevor ein neuer Teller gestartet werden kann.
80. Müssen irgendwelche Wartungsarbeiten an Elektrode oder/und Rührer durchgeführt werden, so können beide durch Aufrufen des Punktes 5. **System reinigen** in die vorderste Position links gefahren werden. Die Elektrode/Rührer bleibt dabei oben stehen.
81. Werden die Positionen der PE-Gefäße vom Probengeber nicht exakt getroffen, so sollte unter Punkt 6. **Rack definieren** geprüft werden, ob folgende Einstellungen eingegeben sind:

Position 1/1:	2/45
Max. x:	357/45
Max. y:	0/244
Messtiefe:	180

Hier können auch an den Einstellungen Veränderungen vorgenommen werden, falls die Positionen sich verschoben haben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM5.1	8

### 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 wie in der Gerätekurzanleitung PHM4.1 für WTW 540 GLP beschrieben, nach jeder Eichung kontrollieren.
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 wiederholt. Und bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0.02 werden die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt.
Wiederholungsmessungen	QMP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. durch Aufrufen des Punktes 3. **Datenübergabe: Daten auf Diskette speichern** in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt, und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden, in der Datei gespeichert.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM6.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2006

## pH - W E R T

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(1,00)	14,0

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38404-5
HFA	D76.1.4.1
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

H

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

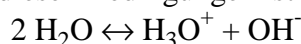
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugselektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: PHM6.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM6.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.
- Bei Proben mit einer Leitfähigkeit unter 100 µS/cm erfolgt die Potentialeinstellung langsamer und die Potentialeinstellung wird durch Bewegungen der Elektrode stark gestört.

### Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

pH-Meter WTW pH730 mit Temperaturfühler (automatische Temperaturkompensation) und Einstabmesskette Ag/AgCl, Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma, z.B. Radiometer pHHC 3001-8).

Bechergläser, Normalglas mit ca. 2 cm Durchmesser (10 ml)

Rührer für Lösungen, Fa. Skalar

Rack für 10 x 6 Bechergläser, Fa. Skalar

### Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert (Eichstandards)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0, Merck Fertiglösung 1 l Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung, evtl. KCl-Kristalle (Radiometer) zum Einfüllen in die Elektrode, je nach Typ der Einstabmesskette

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm

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

### Lösungen:

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 4,01 (25°C)
Puffer	pH 7,00 (25°C)

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,01 (25°C)
Puffer	pH 6,98 (25°C)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM6.1	3

### Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen PHM6.1 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 wie in der Gerätekurzanleitung PHM6.1 beschrieben; nach jeder Eichung kontrollieren.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4.01, 6.98; Messung der Puffer 6,98 und 4,01 nach der Eichung und alle 10 Proben; erlaubte Abweichung +/- 0.02. 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.
Wiederholungsmessungen	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

### Auswertung/Datendokumentation:

Die pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaps bearbeitet.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>H+</b>	<b>H+</b>	<b><u>pH</u>-Meter</b>	<b>HH+PHM6.1</b>	<b>4</b>

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM7.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2006

## pH - W E R T

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
pHH2O3.1, pHCaCl23.1, pHKCl3.1		(1,00)	14,0

geeignet für:

Boden	pHH2O5.1, pHH206.1, pHCaCl25.1, pHCaCl26.1, pHKCl5.1, pHKCl6.1
Humus	pHH2O5.1, pHH206.1, pHCaCl25.1, pHCaCl26.1, pHKCl5.1, pHKCl6.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	D76.1.5.1
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

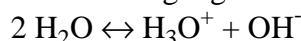
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen, verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugelektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: PHM7.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

H

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>pH-Meter</u>	HH+PHM7.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.

### Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

pH-Meter WTW pH730 mit Temperaturfühler (automatische Temperaturkompensation) und Einstabmesskette Ag/AgCl (Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma, z.B. Radiometer PHC 3001-8).

Plastikgefäße aus Polyethylen von Nalgene 50 ml, 70 x 35 mm, mit Schnappdeckel

Rührer für Festproben, Fa. Skalar

Rack für 8 x 6 Plastikgefäße, Fa. Skalar

H

### Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert (Eichstandards)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0 Merck Fertiglösung 1 l Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung oder gesättigte KCl-Lösung, evtl. KCl-Kristalle (Radiometer) zum Einfüllen in die Elektrode, je nach Typ der Einstabmesskette

### Lösungen:

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 4,01 (25°C)
Puffer	pH 7,00 (25°C)

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,01 (25°C)
Puffer	pH 6,98 (25°C)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	pH-Meter	HH+PHM7.1	3

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen PHM7.1 beschrieben.

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit wie in der Gerätekurzanleitung PHM7.1 beschrieben; nach jeder Eichung kontrollieren.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4.01, 6.98; Messung der Puffer 6,98 und 4,01 nach der Eichung und alle 10 Proben; erlaubte Abweichung +/- 0.02. 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.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq5 bearbeitet.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>H+</b>	<b>H+</b>	<b><u>pH</u>-Meter</b>	<b>HH+PHM7.1</b>	<b>4</b>



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	AAS(Fl)	KKgesAAS6.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2001

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, AKH2.4, GBL1.1, EXT12H2O1.1	0,003	0,009	8

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT12H2O1.1
Humus	AKH2.4
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38406-13
HFA	D30.1.4.2 u. D30.1.5.2
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.

**K**

**Störungen:**

K wird in der Luft/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
K	Kges	AAS(Fl)	KKgesAAS6.1	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:

K: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l  
 Al, Ca, Fe, 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 H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 =>100 mg/l Al und Ca, 50 mg/l Fe, K, Mg, Mn und Na.

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 Perkulationslösung (0,2 m CsCl) (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkulationslauf verwenden) aufgefüllt.  
 =>100 mg/l Ca, 50 mg/l K und Mg.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	AAS(Fl)	KKgesAAS6.1	3

**Einzelbestimmung:**      **Mehrelementbestimmung:**

Untersuchungsmethode: ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1:

<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:	2,0	1,5	2,0	5,0	4,0	2,0	1,0	1,0
S2:	4,0	3,0	4,0	10,0	8,0	4,0	2,0	2,0
S3:	6,0	4,5	6,0	15,0	12,0	6,0	3,0	4,0
S4:	8,0	6,0	8,0	20,0	16,0	8,0	4,0	6,0
S5:	---	---	---	25,0	20,0	10,0	5,0	8,0
Rekalibrations Standard	6,0							

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:	2,0	4,0	1,0	2,0
S2:	4,0	8,0	2,0	4,0
S3:	6,0	12,0	3,0	6,0
S4:	8,0	16,0	4,0	8,0
S5:	---	20,0	5,0	---
Rekalibrations Standard	6,0			

**K**

<u>Kontrollstandard</u>	
K30 (QC 1)	4,0 mg/l K

<u>Kalibrier-Daten</u>	
R <sup>2</sup>	0,999
Char. Konz.	0,03 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 KKgesAAS6.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Wegen der hohen Empfindlichkeit der K-Messung muss der Brennerkopf um 7,5° Grad (0,75 Teilstriche) quergestellt werden

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.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	AAS(FI)	KKgesAAS6.1	4

### 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

K

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen K-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	766.5 nm	Spalt	0.8 nm
Lampen-Typ	M-HKL	Lampenstrom	6.0 mA
Integrations-Art	wiederh. Mittelw.	Integr. Zeit	1.5 s
PMT	273.0 V	D2HKL-Strom	--
AZ-Zeit	5.0 s	Peak-Glättung	aus/aus
Verzögerung	5.0 s	Betriebsart	Einstrahl
HC/BC-Verst.	---	HC/BC-Tastverh.	--

### Flamme

Flamme	C2H2/Luft		
Brenngas-Fluss	95 NL/h	Ges. Ox.	540 NL/h
Brennertyp	50 mm		
Br.Höhe	5 mm	Br.Winkel	7 °
Zerstäuber-Rate	7.0 mL/min		

K

### 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
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.	4.000 mg/L	Konz.	--
Fehlergrenze	±3%	Fehlergrenze	--
Messwiederh.	ein	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	50.000 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
K	Kges	AAS(Fl)	KKgesAAS7.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.11.2001

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG2.1	0,003	0,009	2

geeignet für:

Boden	AKE1.1, AKEG2.1
Pflanze	
Humus	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38406-14
HFA	D30.1.5.2
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.

**K**

### Störungen:

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

Um das schlechte Fliessverhalten, die ungleichmäßige Aerosolbildung und den hohen K-Blindwert der NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zu reduzieren, werden alle Proben vor dem Messen mit H<sub>2</sub>O bidemin. 1:5 verdünnt.

<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. 317S. 10-26, 1984

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	AAS(Fl)	KKgesAAS7.1	1

### 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.

### Lösungen:

---

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l  
 Al, Ca, Fe, 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 NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolationslauf 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
K	Kges	AAS(Fl)	KKgesAAS7.1	1

**Einzelbestimmung:**

**Mehrelementbestimmung:**

Untersuchungsmethode: AKE1.1, AKEG1.1

<u>Standardreihe</u>	
	[mg/l]
Blank:	0,0
S1:	0,4
S2:	0,8
S3:	1,2
S4:	1,6
S5:	2,0
Rekalibrations Standard	1,6

	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 (QC1) 1,6 mg/l K

<u>Kalibrierdaten</u>
R <sup>2</sup> 0,999
Char. Konz. 0,015 mg/l / 1% A

**K**

**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 KKgesAAS7.1 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"):

<u>Qualitätskontrolle</u>	<u>Methode</u>	<u>Durchführung</u>
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 K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen.

## Geräteparameter AAS(FI) Analytic Jena Vario 6

### Spektrometer

Linie	766.5 nm	Spalt	0.8 nm
Lampen-Typ	M-HKL	Lampenstrom	8.0 mA
Integrations-Art	wiederh. Mittelw.	Integr. Zeit	1.2 s
PMT	287.0 V	D2HKL-Strom	--
AZ-Zeit	2.0 s	Peak-Glättung	aus/aus
Verzögerung	7.0 s	Betriebsart	Zweistrahl
HC/BC-Verst.	---	HC/BC-Tastverh.	--

### Flamme

Flamme	C2H2/Luft		
Brenngas-Fluss	55 NL/h	Ges. Ox.	450 NL/h
Brennertyp	50 mm		
Br.Höhe	5 mm	Br.Winkel	0 °
Zerstäuber-Rate	7.0 mL/min		

K

### Probengeber

Probengeber	AS52	Teller-Typ	53 Positionen
Arbeitsweise	manuell	Spülen	nach jeder Probe
Spülzeit	10 s		
Injekt.Schalter	Aktiv	Ladezeit	--
Injekt.Zeit	---	Probenvolumen	10 mL
Verdünnung	automat. Verdünn.	Zugabe Ion.-Puffer	keine Zugabe
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.	1.60 mg/L	Konz.	--
Fehlergrenze	± 5%	Fehlergrenze	--
Messwiederh.	ein	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	20.000 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.!)		

Anhang Nr.

1

für

K

Kges

AAS(Fl) Vario6

KKgesAAS7.1

K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	AAS(Fl)	KKgesAAS7.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2003

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1	0,003	0,009	2

geeignet für:

Boden	AKE1.1
Pflanze	
Humus	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38406-13
HFA	D30.1.5.2
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.

**K**

**Störungen:**

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

Um das schlechte Fließverhalten, die ungleichmäßige Aerosolbildung und den hohen K-Blindwert der NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zu reduzieren, werden alle Proben vor dem Messen mit H<sub>2</sub>O bidemin. 1:5 verdünnt.

<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
K	Kges	AAS(FI)	KKgesAAS7.2	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6  
 Probengeber AS 52  
 Injektionsschalter SFS5  
 Lachgas Brennerkopf ,modifizierte Form  
 Dilutor Microlab plus 1000 der Fa. Hamilton

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

-

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

#### Standardlösungen:

Stammlösung Standard AKE1.1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 1 ml K und 0.5 ml Na der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben und mit der vorher 1:5 verdünnten und mit 20 ml Schinkel-Lösung pro Liter versetzten 1-normalen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolationslauf verwenden) aufgefüllt.  
 =>20 mg/l K, 10 mg/l Na.

### Achtung:

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

### Einzelbestimmung:

### Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: AKE

<u>Standardreihe</u>	
	[mg/l]
Blank:	0,0
S1:	0,4
S2:	0,8
S3:	1,2
S4:	1,6
S5:	2,0
Rekalibrations-Standard	1,6

	Na	K
	[mg/l]	[mg/l]
Blank:	0,0	0,0
S1:	0,2	0,4
S2:	0,4	0,8
S3:	0,6	1,2
S4:	0,8	1,6
S5:	1,0	2,0

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	AAS(FI)	KKgesAAS7.2	3

<u>Kontrollstandard</u>		<u>Kalibrier-Daten</u>	
QC 1	1,6 mg/l K	R <sup>2</sup>	0,999
		Char. Konz.	0,012 mg/l / 1% A

### **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 KKgesAAS7.2 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Der Blank, die Standardlösungen bzw. der Stammlösungsstandard und die Kontrollprobe werden im Verhältnis 1:50 mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel versetzt.

Alle Proben werden mit dem Dilutor 1:5 verdünnt. Als Verdünnungslösung wird 1:50 verdünnte Schinkel-Lösung verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

**K**

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K5; 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 K-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	766.5 nm	Spalt	0.8 nm
Lampen-Typ	M-HKL	Lampenstrom	8.0 mA
Integrations-Art	wiederh. Mittelw.	Integr. Zeit	1.2 s
PMT	287.0 V	D2HKL-Strom	---
AZ-Zeit	5.0 s	Peak-Glättung	aus/aus
Verzögerung	5.0 s	Betriebsart	Zweistrahl
HC/BC-Verst.	---	HC/BC-Tastverh.	---

### Flamme

Flamme	C2H2/Luft		
Brenngas-Fluss	55 NL/h	Ges. Ox.	450 NL/h
Brennertyp	50 mm		
Br.Höhe	5 mm	Br.Winkel	0 °
Zerstäuber-Rate	5.0 mL/min		

K

### Probengeber

Probengeber	AS52	Teller-Typ	53 Positionen
Arbeitsweise	kontinuierlich	Spülen	nach jeder Probe
Spülzeit	10 s		
Injekt.Schalter	Aktiv		
Injekt.Zeit	---		
Verdünnung	automat. Verdünn.	Füllstand Mischgef.	20000 µl
Vor Verdünnung	keine Wdh.	Mischgefäß spülen	1 mal
Zugabe Reagenz	aus		

### QC-Parameter

QC-Art	Konz.-Kontrolle		
QC Kontrollpr.1	QC 1	QC Kontrollpr.2	QC 1
Konz.	1.600 mg/L	Konz.	1.600 mg/L
Fehlergrenze	± 5%	Fehlergrenze	± 5%
Messwiederh.	aus	Reaktion	Rekalib.+Fortsetz.



**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	20.000 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. %	Leerzyklen	1
Grubbs-Stat.	ein (Mark.!)		

Anhang Nr.

1

für

K

Kges

AAS(Fl) Vario6

KKgesAAS7.2

K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC2.1	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.12.2007

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,003	0,010	15,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 14911
HFA	D30.1.4.6
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.

**K**

### Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

<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
K	Kges	IC	KKgesIC2.1	-	2

### 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

**K**

### Chemikalien:

Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>, 1 M

### Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 10 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

1 g/l K: 1 g/l Kalium als Kaliumnitrat => 1 g/l K

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH<sub>4</sub>-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.  
 ⇒ 0,01 g/l K, NH<sub>4</sub>, Na, Ca, Mg

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC2.1	-	3

**Haltbarkeit:**

Die Stammlösung II ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

<u>Kontrollstandard</u>	
K1IC:	2,0 mg/l K
K2IC:	0,1 mg/l K

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"):

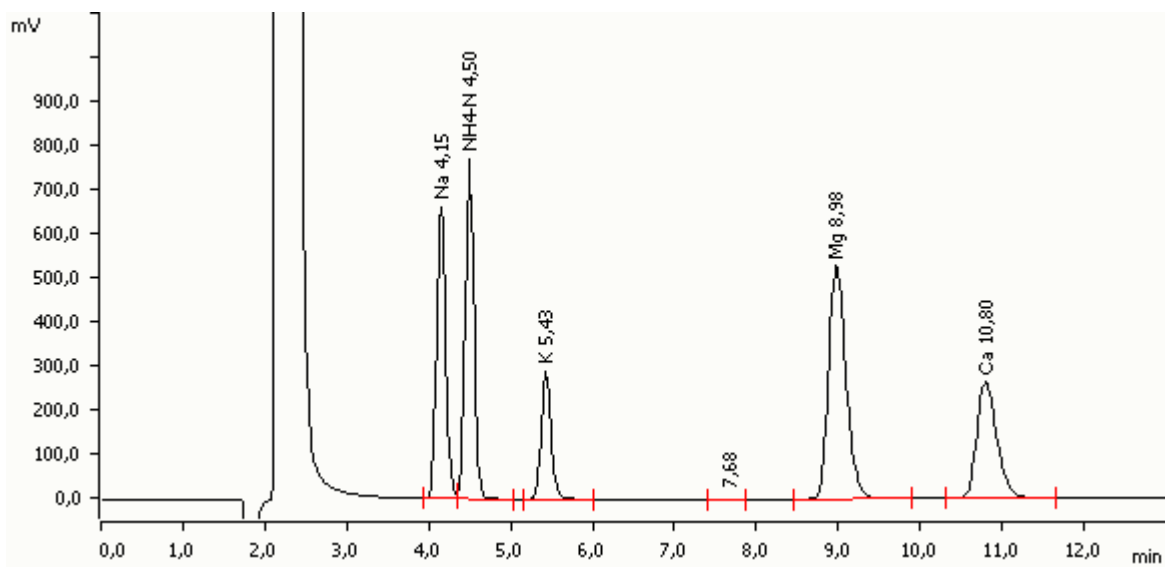
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l K), K2IC (0,1 mg/l K), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC).
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	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 Kalium-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

**K**

**Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP5.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 1.7.2000

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKT2.1	0,24	0,79	30

geeignet für:

Boden	AKT2.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D30.1.5.4
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 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:

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

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP5.1	2

**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:

K: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l  
 Ca, 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- sowie 0,5 ml Na- der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben und mit der Perkulationslösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkulationslauf 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 K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S9.3), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 mg/l K
AKT2	20 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K5	10 mg/l K



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP5.1	3

<u>Methode:</u>	AKT
Linie:	K
Wellenlänge:	766.491
Messbereich [mg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank AKT2
<u>Bemerkungen:</u>	Peak Offset Position +11 Untergrund- korrektur -13

### **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,

**K**

### **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 K-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.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>K</b>	<b>Kges</b>	<b>ICP(sim)</b>	<b>KKgesICP5.1</b>	<b>4</b>

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.02.2003

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,015	0,05	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	D30.1.4.4 / D30.1.6.4
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.

**K**

**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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.1	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Scandium (Sc) Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO<sub>3</sub> 2 mol/l

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

**K**

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l K  
 Al, Ca, Fe, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.  
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.1	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
HE10	20,0 mg/l K
HE20	0,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l K

<u>Methode:</u>	ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze
Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	K 766.490 BG – OMG Blank HE10
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2

**K**

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 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 Probenzuführung 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 HNO<sub>3</sub> 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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.1	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 %

**K**

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-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

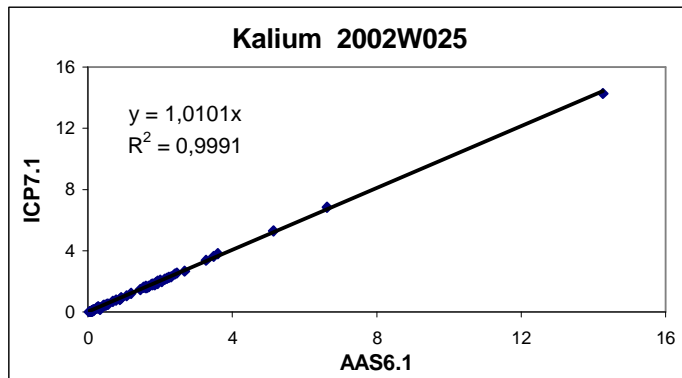
---

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der AAS-Methode KKgesAAS6.1 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

3.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 70 Proben einer Wasser-Serie:

Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der AAS6.1-Messung mit der ICP7.1-Messung.

Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 1 %.



Anhang Nr.

1

für

K

Kges

ICP(sim)

KKgesICP7.1

K



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 1.03.2006

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,014	0,043	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	D30.1.4.4 / D30.1.6.4
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.

**K**

**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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.2	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: ICP-Standard (Fa. B. Kraft => 1 g/l K  
 K: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l K  
 Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Al, Ca, Fe, 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 enthaltenden ICP-Stammlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,1 ml der P- und S- AAS-Stammlösungen. Der Kolben wird mit 15 ml HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.  
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.2	3

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
HE1	1,0 mg/l K
HE10	20,0 mg/l K
HE20	0,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l K

<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>	K 766.490 BG – 1 Blank HE10	K 766.490 1 – OMG Blank HE10
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2

**K**

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub> 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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.2	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 %

**K**

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.3	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 1.03.2008

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,014	0,043	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	D30.1.4.4 / D30.1.6.4
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.

**K**

**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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.3	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l K  
 Al, Ca, Fe, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.3	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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. zugegeben und mit H<sub>2</sub>O 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 K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards:</u>	
Blank	0,0 mg/l K
HE 0.5	5,0 mg/l K
HE 2.5	2,5 mg/l K
HE 5	0,5 mg/l K
HE 10	10,0 mg/l K
HE 20	20,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard:</u>	
K1	10,0 mg/l K

<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
Element:	K	K
Wellenlänge:	766.490	766.490
Messbereich [mg/l]:	BG – 0,5	0,5 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank HE 5	HE 0,5 HE 2,5 HE 5 HE 10 HE 20
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2

**K**

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a. in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP7.3	4

### **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 HNO<sub>3</sub> 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 %

**K**

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 10.03.2003

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,015	0,05	75

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	D30.1.6.4
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.

**K**

**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>
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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.1	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Scandium (Sc) Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO<sub>3</sub> 2 mol/l

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O 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. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

**K**

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l K  
 Al, Ca, Fe, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
 => 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.1	3

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
A1	0,0 mg/l K
A2	20,0 mg/l K
A3	50,0 mg/l K
A4	0,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l K

<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:	K	K
Wellenlänge:	766.490	766.490
Messbereich [mg/l]:	BG – 20	20 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank A2	A2 A3
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2

**K**

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 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 Probenzuführung 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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.1	4

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

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2005

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,015	0,05	75

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	D30.1.6.4
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.

**K**

**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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.2	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
Cäsiumlösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 30 ml konz. HNO<sub>3</sub> versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

**K**

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Al, Ca, Fe, 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 enthaltenden AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.2	3

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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
A1SM	0,0 mg/l K
A2SM	20,0 mg/l K
A3SM	50,0 mg/l K
A4	0,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l K

<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
Linie:	K	K
Wellenlänge:	766.490	766.490
Messbereich [mg/l]:	BG – 20	20 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank A2SM	A2SM A3SM
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2

**K**

Der Blank wird in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (= 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP8.2	4

### **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
Kontrollkarten	QKK1.1	

**K**

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP10.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2004

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1	0,015	0,065	15

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	D30.1.5.4
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.

**K**

**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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP10.1	2

### 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:

K: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l K  
 Al, Ca, Fe, 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 K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S15.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
AKE	10,0 mg/l K
AKEG	0,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K5	10,0 mg/l K

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP10.1	3

<u>Methode:</u>	AKE AKEG
Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	K 766.490 BG – OMG Blank AKE AKEG
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 5 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl:2

Der Blank wird in der jeweiligen Perkulationslösung angesetzt.

### **Durchführung:**

**K**

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:**

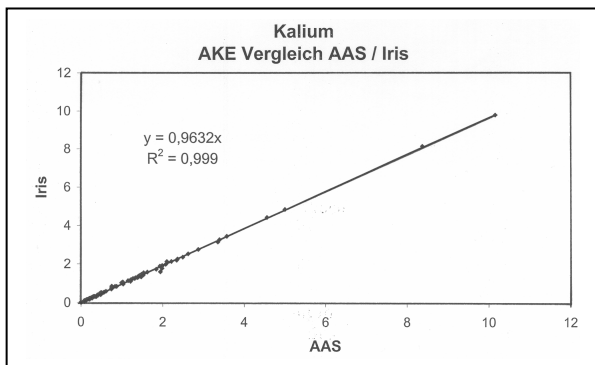
Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

**Methodenvergleich AAS Vario 6 mit ICP Iris Advantage:**

---

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der AAS-Methode KKgesAAS6.1 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

- 4.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 80 Proben einer Boden-Serie:  
Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der AAS6.1-Messung mit der ICP10.1-Messung.  
Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 4 %.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP13.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2004

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKT2.1	0,017	0,054	30

geeignet für:

Boden	AKT2.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D30.1.5.4
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.

**K**

**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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP13.1	2

### 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:

**K**

#### Stammlösungen:

K: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l K  
 Ca, 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 Perkolutionslösung (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 K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S16.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
AKT1	20,0 mg/l K
AKT2	0,0 mg/l K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP13.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K30	10,0 mg/l K

<u>Methode:</u>	AKT2.1
Linie:	K
Wellenlänge:	766.490
Messbereich [mg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank AKT1
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in der jeweiligen Perkolutionslösung angesetzt.

**K**

### **Durchführung:**

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

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

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>K</b>	<b>Kges</b>	<b>ICP(sim)</b>	<b>KKgesICP13.1</b>	<b>4</b>



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP15.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.10.2006

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,014	0,045	40

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	D30.1.4.4 / D30.1.6.4
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.

<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

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP15.1	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 %. HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

**K**

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l K  
 K: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l K  
 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, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ti:  
     ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Al, Ca, Fe, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP15.1	3

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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.

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP15.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
DAN 1	5,0 mg/l K
DAN 2	30,0 mg/l K
DAN 3	20,0 mg/l K
DAN 4	0,5 mg/l K
DAN 5	10,0 mg/l K

<u>Kontrollstandards</u>	
K1	10,0 mg/l K
K26	5,0 mg/l K

<u>Methode:</u>	ANULL DAN1.1 DAN2.2 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	K 766.490 radial BG – OMG Blank DAN 1 DAN 2 DAN 3 DAN 4 DAN 5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 15 Pixelanzahl: 2

**K**

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt (7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP15.1	5

### **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 HNO<sub>3</sub>, 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"):

**K**

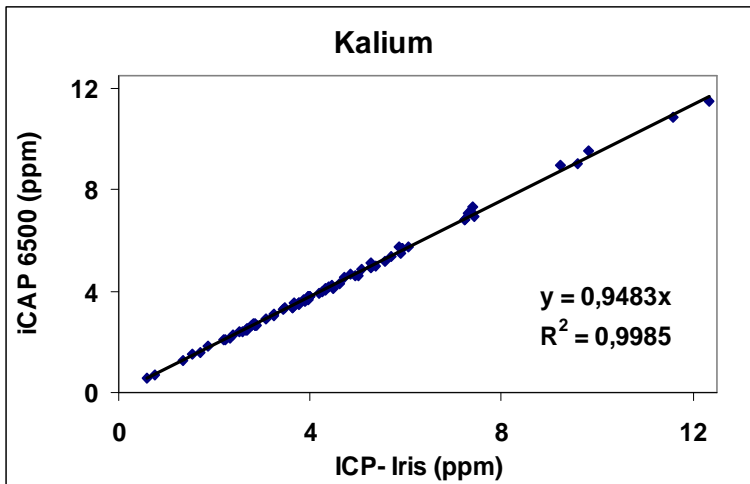
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1 oder K26; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen / Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	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:**

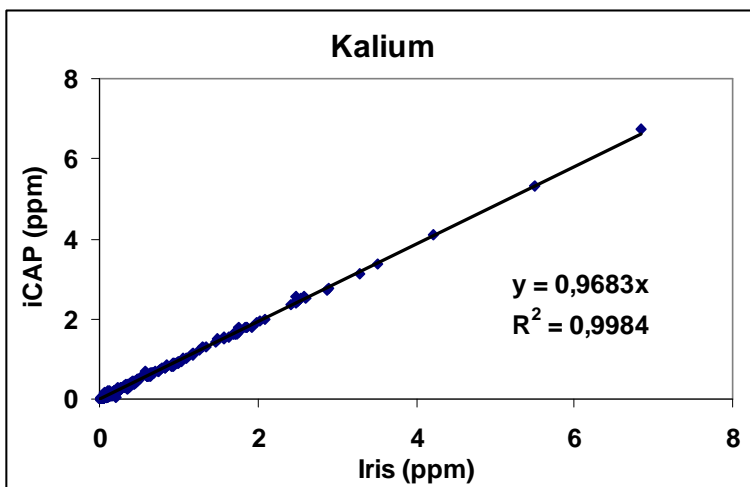
Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen; bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

**Gerätevergleich ICP-Iris / iCAP 6500:**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode KKgesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).

**K**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode KKgesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2008W019 (240 Proben).



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP16.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.02.2007

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,014	0,045	60

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	D30.1.6.4
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.

**K**

**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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP16.1	2

### 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 (HNO<sub>3</sub>), 65 %, suprapur  
Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l K  
K: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l K  
Al, As, Ca, 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, 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP16.1	3

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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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 HNO<sub>3</sub> 65 % suprapur versetzt und mit H<sub>2</sub>O 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
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP16.1	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
GA1	5,0 mg/l K
GA2	1,0 mg/l K
GA3	40,0 mg/l K
GA4	20,0 mg/l K
GA5	10,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l K

**K**

<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
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	K 766.490 radial BG - 10 Blank GA1 GA2 GA5	K 766.490 radial 10 - OMG GA3 GA4 GA5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 15 Pixelanzahl: 1	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 15 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 2%-iger HNO<sub>3</sub> angesetzt ( 7,5 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, suprapur in 250 ml H<sub>2</sub>O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP16.1	5

### **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, ISE974 Lösung, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %

**K**

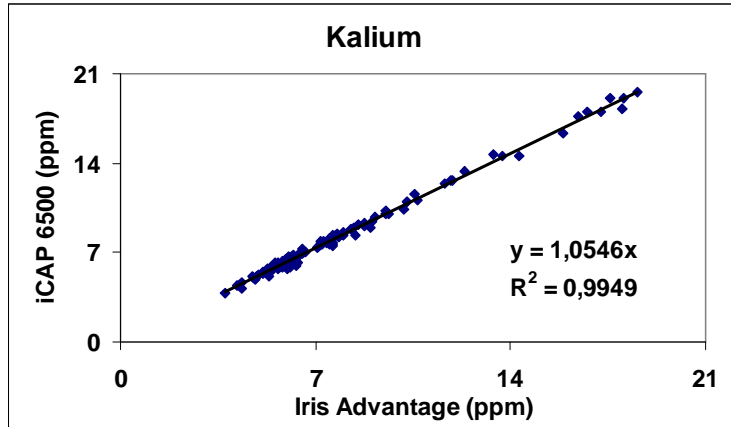
### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-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 KKgesICP8.2 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	SKALAR	LFLFCFC1.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2000

## LEITFÄHIGKEIT

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		10	

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN 27888
HFA	D77.1.4.1
HFA-Code	D;12;2;2;2;-3;-3

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Salzlösungen bestehen aus geladenen Teilchen (Anionen und Kationen), die im elektrischen Feld wandern.

Der dadurch bewirkte Ladungstransport ist umso größer, je mehr geladene Teilchen in der Lösung sind, d.h. der Widerstand einer Lösung wird kleiner, und die Leitfähigkeit der Lösung grösser. Die spezifische Leitfähigkeit (LF) einer Lösung wird neben der Ionenkonzentration durch den Abstand der Elektroden (l) und die Elektrodenfläche (A) bestimmt (s. Formel unten).

Die Größe  $l/A$  wird als Zellkonstante bezeichnet. Sie ist bei gegebener Elektrode gleich und kann mit einer KCl-Lösung bekannter Leitfähigkeit ermittelt werden.

$$LF [\mu\text{S}/\text{cm}] = l [\text{cm}] / A [\text{cm}^2] * 1 / R [\mu\text{S}]$$

l = Abstand der Elektroden

A = Fläche der Elektroden

R = Widerstand der Lösung

### **Störungen:**

Die Höhe des Messwertes ist stark von der Temperatur abhängig. Da der Temperaturfühler nicht in die Messlösung eintaucht, müssen die Proben Raumtemperatur haben.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Kurzanleitung SKALAR1.3 Kurzanleitung TRAACS-DV2.2	H. Christen: Lehrbuch der anorganischen Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung

**LF**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	SKALAR	LFLFCFC1.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

4-Kanal-Continuous-Flow-System SAN PLUS, mit automatischem Probennehmer SA1070,  
mit online-Dilutor, automatischen Spülventilen und Systemkontroller, Fa. Skalar  
Leitfähigkeitsmessgerät WTW LF 597, mit Temperaturfühler TFK150  
Microleitfähigkeitsmesszelle MI-900, Fa. Microelectrodes, verlängerter Schaft +2,5 cm  
Tetracon-Leitfähigkeitsmesszelle WTW

### Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

### Lösungen:

Leitfähigkeitsstandard 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/-1% bei 25 °C, 1278  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 20 °C,  
von Mettler-Toledo, Best.Nr.: 51302049 oder:

0,01 M KCl-Lösung: 0,746 g des bei 105 °C getrockneten und im Exsikkator über Silicagel aufbe-  
wahrten KCl wird in einen 1-l-Meßkolben abgewogen und mit H<sub>2</sub>O demin.  
auf 1 l aufgefüllt (1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Leitfähigkeitsstandard 575  $\mu\text{S}/\text{cm}$ : KCl in H<sub>2</sub>O demin. lösen, bis der Wert, mit der Microelektrode  
gemessen, erreicht ist.

**LF**

### Eichung/Standards:

#### 1. Kontrolle der Zellkonstanten:

Die Kontrolle der eingegebenen Zellkonstante erfolgt mit dem Leitfähigkeitsstandard 575  $\mu\text{S}/\text{cm}$   
oder dem Leitfähigkeitsstandard 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  von Mettler-Toledo (siehe Gerätekurzanleitung  
SKALAR1.3).

#### 2. Erstellen der Eichkurve:

Die Eichung einer neuen oder neu platinisierten Messzelle oder bei Veränderungen der Messzelle,  
die nicht durch eine Korrektur der Zellkonstanten ausgeglichen werden können, wird mit 10 KCl-  
Standards durchgeführt, die eine Leitfähigkeit zwischen 10 und 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  haben.

Dabei werden diese Standards mit der Micromesszelle und mit der Tetracon-Messzelle jeweils mit  
dem LF-Messgerät WTW-LF 597 gemessen. Die Messwerte beider Messzellen werden gegenein-  
ander aufgetragen (Excel), und die Regressionsfunktion 2ter Ordnung berechnet. Die Koeffizienten  
dieser quadratischen Gleichung werden in die Datei *System1.xla* der Skalar-Software eingegeben,  
wobei diese für den Messbereich 0-600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und >600 $\mu\text{S}/\text{cm}$  getrennt eingegeben werden  
können, falls dies notwendig sein sollte. Diese Eichung dient der Umrechnung der mit der Micro-  
messzelle gemessenen Werte auf die mit der Tetracon-Messzelle gemessenen Werte. Dies ist  
notwendig, da die Charakteristik der Micromesszelle anders ist, als die der standardmässigen  
Tetracon-Messzelle.

### Haltbarkeit:

Geschlossen im Kühlschrank, ein Jahr.

### Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR1.3 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	SKALAR	LFLFCFC1.1	3

### **Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	Vor Beginn der Messung wird der Kontrollstandard (575 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) für die Zellkonstante der Microleitfähigkeitsmesszelle gemessen. Die Zellkonstante wird so verändert, dass dieser Wert im Display erscheint.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die LF-Werte sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TRAACSED (siehe Kurzanleitung TRAACS-DV2.2) zu bearbeiten.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>LF</b>	<b>LF</b>	<b>SKALAR</b>	<b>LFLFCFC1.1</b>	<b>4</b>

**LF**



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	SKALAR	LFLFLFM2.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2006

## LEITFÄHIGKEIT

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(10)	1000

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38404-5
HFA	D76.1.4.1
HFA-Code	D;12;1;3;2;-3;-3

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Salzlösungen bestehen aus geladenen Teilchen (Anionen und Kationen) die im elektrischen Feld wandern.

Der dadurch bewirkte Ladungstransport ist umso größer, je mehr geladene Teilchen in der Lösung sind, d.h. der Widerstand einer Lösung wird kleiner, und die Leitfähigkeit der Lösung grösser. Die spezifische Leitfähigkeit (LF) einer Lösung wird neben der Ionenkonzentration durch den Abstand der Elektroden (l) und die Elektrodenfläche (A) bestimmt (s. Formel unten).

Die Größe  $l/A$  wird als Zellkonstante bezeichnet. Sie ist bei gegebener Elektrode gleich und kann mit einer KCL-Lösung bekannter Leitfähigkeit ermittelt werden.

$$LF [\mu\text{S}/\text{cm}] = l [\text{cm}] / A [\text{cm}^2] * 1 / R [\mu\text{S}]$$

l = Abstand der Elektroden

A = Fläche der Elektroden

R = Widerstand der Lösung

### **Störungen:**

---

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: PHM6.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung

**LF**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	SKALAR	LFLFLFM2.1	2

### **Analysengeräte und Zubehör:**

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar  
 LF-Meter WTW pH730, mit LF-Messzelle TetraCon 325, mit integriertem Temperaturfühler  
 Bechergläser Normalglas mit ca. 2 cm Durchmesser (10 ml)  
 Rührer für Lösungen, Fa. Skalar  
 Rack für 10 x 6 Bechergläser, Fa. Skalar

### **Chemikalien:**

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

### **Lösungen:**

Leitfähigkeitsstandard 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 25 °C, 1278  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 20 °C,  
 von Mettler-Toledo, Best.Nr.: 51302049

oder :

0,01 M KCl-Lösung: 0,746 g des bei 105 °C getrockneten, und im Exsikkator über Silicagel aufbewahrten KCl wird in einen 1-l-Meßkolben abgewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### **Eichung/Standards:**

Die Kontrolle der eingegebenen Zellkonstante erfolgt mit dem Leitfähigkeitsstandard oder der 0,01 M KCl-Lösung (siehe Gerätekurzanleitung LFM2.1 oder LFM1.1).

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen PHM6.1 beschrieben.

**LF**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	SKALAR	LFLFLFM2.1	3

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4.01, 6.98; Messung der Puffer 6,98 und 4,01, nach der Eichung und alle 10 Proben; erlaubte Abweichung +/- 0.02. 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.
Wiederholungsmessungen	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

**LF**

### Auswertung/Datendokumentation:

Die LF-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq5 bearbeitet.