Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Band 85, 2020

Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungs- und Qualitätskontrollmethoden des Umweltanalytik-Labors der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt

4. Ergänzung: 2012 - 2019 Teil 2: Elementbestimmungsmethoden von A bis L

von

Nils König und Heike Fortmann

Göttingen 2020

Inhaltsübersicht Band 84-86:

Band 84:

Probenvorbereitungsmethoden, Untersuchungsmethoden und Gerätekurzanleitungen

Band 85:

Elementbestimmungsmethoden A-L

Band 86:

Elementbestimmungsmethoden M-Z und Sammelanhänge

Inhalt Band 85:

| Inhaltsübersicht Band 84-86 | 3 |
|--|----|
| Inhalt Band 85 | 3 |
| Vorwort | 5 |
| Danksagung | 6 |
| Allgemeiner Aufbau der Probenvorbereitungsmethoden | 7 |
| Allgemeiner Aufbau der Untersuchungsmethoden | |
| Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden | |
| Allgemeiner Aufbau der Qualitätskontrollmethoden | |
| Liste der Probenvorbereitungsmethoden | 15 |
| Liste der Untersuchungsmethoden | 17 |
| Liste der Qualitätskontrollmethoden | 20 |
| Liste der Elementbestimmungsmethoden | 21 |
| Elementbestimmungsmethoden von A bis L | 35 |

Vorwort

des Labors der Niedersächsischen Bei Inbetriebnahme 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, Kollegen die Kolleginnen und anderer Labors nachvollziehen. Fragt man nämlich bei anderen Labors einmal nach Details verwendeten Methode, liegen oft veraltete so Methodenbeschreibungen und Handaufzeichnungen beim Laborpersonal vor. Detaillierte Methoden-Veröffentlichungen sind relativ selten.

Laborproben-Informationssystems Mit des **LAPIS** wurde iedem Einzelanalysen-Wert entschieden. ein Methoden-Code zu abzuspeichern, um auch nach vielen Jahren noch nachvollziehen zu können, Methode. welchem Analysegerät und 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 Untersuchungs-, der Probenbehandlungs-, Analysenmethode, der Geräteparameter, der Gerätebedienung und der Datendokumentation anzufertigen Datenauswertung sowie 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 Ergänzungsbände die ersten (Band 58-60) Methodenbeschreibungen aus den Jahren 1996 bis 1998. Leider ist es uns nicht wie geplant gelungen, alle 2 Jahre weitere Ergänzungsbände zu erstellen. Erst im Jahr 2009 erschien daher die 2. Ergänzung (Bände 75-78) mit den Methodenbeschreibungen aus den Jahren 1999 bis 2008 und im Jahr 2012 die 3. Ergänzung (Bände 79-81) mit den Methodenbeschreibungen bis zum Jahr 2011.

In den vergangenen 8 Jahren sind über 120 neue Elementbestimmungsmethoden und einige Probenvorbereitungs-, und Untersuchungsmethoden sowie Gerätekurzanleitungen hinzugekommen. Wir hoffen, dass in Zukunft alle neuen Methoden von unseren Nachfolgern in der Laborleitung zeitnah veröffentlicht werden können.

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 Clarissa Cassar, Frau Claudia Günther, Frau Sandra Gries, Frau Heike Koopmann, Herr Michael Krinninger, Herr Karl-Ludwig Lüter, 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.

Allgemeiner Aufbau der Probenvorbereitungsmethoden

Der Text aller Lagerungs- und Probenvorbereitungsmethoden ist gleich aufgebaut.

Jede Seite hat eine **Kopfzeile**, in der die Matrix (Probenart), die Methodenbezeichnung, das Methodenkürzel und die Seitenzahl eingetragen sind.

Auf der Titelseite ist direkt unter der Kopfzeile das **Einführungsdatum der Methode** angegeben. Es folgt die genaue **Bezeichnung** der Methode.

Es folgt eine Tabelle, in der **Methodenverweise** gegeben werden. Wenn die Probenvorbereitungsmethode 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.

Danach sind unter der Überschrift **Geräte und Zubehör** alle benötigten Geräte und Materialien aufgelistet. Die gegebenenfalls zu verwendenden **Chemikalien** bzw. **Lösungen** sind unter gleich lautenden Überschriften im Anschluss zusammengestellt. Es folgen bei manchen Methoden in einem Kasten **wichtige Hinweise** zur Methodendurchführung.

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen Anhänge und Literaturangaben angegeben. Die durchnummerierten Anhänge findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung. Eventuell genannte Gerätekurzanleitungen finden sich im Band 84, Reihe B. Auf der 2. und den folgenden Seiten der Methodenbeschreibung ist die Durchführung der Methode ausführlich beschrieben. Bei einigen Methoden wird hier auf die jeweilige Gerätekurzanleitung verwiesen. 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. Zum Schluss finden sich manchmal Hinweise zur Gerätewartung.

In den Anhängen am Ende der Methode sind unterschiedliche Detailinformationen zur Methode angegeben. Auf die Anhänge ist im Methodentext an der jeweiligen Stelle verwiesen.

Allgemeiner Aufbau der Untersuchungsmethoden

Der Text aller Untersuchungsmethoden ist gleich aufgebaut.

Jede Seite hat eine **Kopfzeile**, in der die Matrix, die Methodenbezeichnung, der Methoden-Code, der Chemie-Archiv-Code (Lapis alt) und die Seitenzahl eingetragen sind.

Auf der **Titelseite** ist direkt unter der Kopfzeile das **Einführungsdatum der Methode** angegeben. Es folgt die genaue Bezeichnung der Methode.

Da für jede Untersuchungsmethode die Proben auf eine ganz bestimmte Weise vorbereitet und gelagert werden müssen, werden in einer **Tabelle** diejenigen **Lagerungs- und Probenvorbereitungsmethoden** aufgelistet, mit denen die Proben vorbehandelt sein dürfen, um die beschriebene Untersuchungsmethode anwenden zu können. (So müssen z.B. Pflanzenproben, an denen Schwermetall-Gehalte bestimmt werden sollen, mit metallabriebfreien Mühlen gemahlen worden sein.)

Es folgt eine Tabelle, in der **Methodenverweise** gegeben werden. Wenn die Probenvorbereitungsmethode 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 sind auf der Titelseite eine kurze **Beschreibung des Prinzips bzw.** der chemischen Reaktionen der Methode und eine Zusammenstellung 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. Eventuell genannte Gerätekurzanleitungen finden sich im Band 84, Reihe B.

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

- Analysengeräte und Zubehör
- Chemikalien
- Lösungen
- Durchführung
- Qualitätskontrolle
- Auswertung/Datendokumentation

Im Abschnitt **Analysengeräte und Zubehör** sind alle für die Durchführung der Methode benötigten Geräte und das Zubehör aufgleistet.

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.

Die genaue Durchführung der Untersuchungsmethode ist im Abschnitt **Durchführung** beschrieben. Bei einigen Methoden wird hier auf die jeweilige Gerätekurzanleitung verwiesen. Besonders wichtige Durchführungshinweise sind mit "**Achtung**" hervorgehoben.

In dem 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 Daten oder Messergebnisse wo und wie festzuhalten sind. Werden die Daten mit Hilfe irgendwelcher Formeln verrechnet, so ist auch der genaue Berechnungsweg beschrieben.

In den **Anhängen** am Ende der Methode sind unterschiedliche Detailinformationen zur Methode angegeben. Auf die Anhänge ist im Methodentext an der jeweiligen Stelle verwiesen.

Allgemeiner Aufbau der Qualitätskontrollmethoden

Um die Qualität der Analytik sicherzustellen, gibt es zahlreiche Kontrollmöglichkeiten, die Fehlerquellen aufdecken oder methodische Fehler erkennen lassen.

Die Qualitätskontrollenmethoden haben einen einheitlichen Aufbau. In der Kopfzeile sind die Probenart, der Methodenname, das Methoden-Kürzel und die Seitenzahl eingetragen. Auf der Titelseite ist direkt unter der Kopfzeile das Einführungsdatum der Methode angegeben. Es folgt die genaue Bezeichnung der Methode. Danach ist jeweils das Prinzip der Qualitätskontrolle beschrieben gefolgt von der Durchführung.

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.

Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden

Der Text aller Elementbestimmungsmethoden ist gleich aufgebaut.

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 folgen 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 metallabriebfreien 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. durchnummerierten Anhänge findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung und die Sammelanhänge im Band 86 hinter den Methodenbeschreibungen. Die Kurzanleitungen sind im Band 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 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 jeweilige beschrieben. Bei vielen Methoden wird hier auf die Gerätekurzanleitung verwiesen. Da diese jedoch meist für mehrere Methoden methodenspezifischen Angaben ailt. die als Ergänzung

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 Tabellen sind die **verwendeten Abkürzungen** für Analysengeräte (Tabelle 1), für die Untersuchungsverfahren (Tabelle 2), für die Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren (Tabelle 3) und die Qualitätskontrollen (Tabelle 4) aufgelistet.

Tabelle 1: verwendete Abkürzungen für Analysengeräte

| Abkürzung | Gerät | |
|-----------|---|--|
| AAS | Atomabsorptionsspektrophotometer | |
| | AAS(G): mit Graphitrohrofen-Atomisierung | |
| | AAS(FI): mit Flammen-Atomisierung | |
| AFS | Atomfluoreszenzspektrometer | |
| С | Elementaranalysator für C, Corg und Carbonat | |
| CFC | Continuous-Flow-Colorimeter | |
| CFE | Continuous-Flow-Elektrochemie | |
| CNS | Elementaranalysator für C, N und S | |
| GC | Gaschromatograph | |
| IC | Ionenchromatograph | |
| ICP | Induktiv-gekoppeltes Plasma-Spektrophotometer | |
| ICP-MS | Induktiv-gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer | |
| LFM | Leitfähigkeitsmessgerät | |
| PHM | pH-Meter | |
| SCH | Scheibler-Apparatur zur CO ₂ -Bestimmung | |
| TIT | Titrator für pH- und Leitfähigkeitstitrationen | |

| TOC | Total-Organic-Carbon-Analysator | |
|-----|---------------------------------|--|
| TN | Total-Nitrogen-Analysator | |
| WG | Waage | |

Tabelle 2: Abkürzungen für Untersuchungsmethoden

| Abkürzung | Untersuchungsverfahren | | |
|------------|---|--|--|
| ANULL | ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Flüssige | | |
| | Proben) | | |
| ATNULL | ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens | | |
| | (Festproben) | | |
| ATNULLCO3 | ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens | | |
| | (Festproben) mit CO3 | | |
| AKNULL | Korngrößenbestimmung | | |
| APNULL | pF-Kurven | | |
| AKE | effektive Austauschkapazitäts-Bestimmung | | |
| AKEG | Europäische Methode zur Austauschkapazitätsbestimmung | | |
| AKH | Austauschkapazitätsbestimmung an Humusproben | | |
| AKKA H/S | Austauschkapazität nach Kappen-Adrian | | |
| AKT | totale (potentielle) Austauschkapazitäts-Bestimmung | | |
| BGW | Blattgewicht | | |
| BNK | Basen-Neutralisierungs-Kapazitäts-Bestimmung | | |
| Clges | Gesamt-Chlor-Bestimmung | | |
| CNMIK(F) | C- und N-Bestimmung der mikrobiellen Biomasse | | |
| CO2ATM | CO ₂ -Atmung | | |
| CO3ges | Carbonat-Bestimmung | | |
| DAN | Druckaufschluss mit Salpetersäure | | |
| DANF | Druckaufschluss mit Salpeter- und Flussssäure | | |
| EXT1:2H2O | wässriger 1:2-Extrakt | | |
| EXT1:2ALKP | Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion im wässrigen 1:2- Extrakt | | |
| EXTCIT | Zitronensäure-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 |
|---------|--|
| PHKCI | pH-Bestimmung in KCI-Suspension |
| PHCACI2 | pH-Bestimmung in CaCl ₂ -Suspension |
| PMIK(F) | P-Bestimmung der mikrobiellen Biomasse |
| TRD | Trockenraumdichte-Bestimmung |
| TRDF | Trockenrohdichte des Feinbodens |
| TRDFBA | Trockenrohdichte und Feinbodenanteil (BDF-Flächen) |
| WGH | Wassergehalts-Bestimmung |

Tabelle 3: Abkürzungen für Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren

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

Tabelle 4: Abkürzungen für Qualitätskontrollen

| Abkürzungen | Qualitätskontrolle |
|-------------|--|
| BL | Basislinienkontrolle |
| BW | Blindwerte |
| CB | Kohlenstoff-Bilanz |
| DK | Driftkontrolle |
| EK | Eichkurvenkontrolle |
| EK | Eichkurvenkontrolle |
| IB | Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz |
| IBEU | Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz, Europäische Variante |
| KSt | Kontroll-Standard |
| KstNit | Kontroll-Standard Nitrit |
| LFEU | Leitfähigkeitsbilanz, Europäische Variante |
| MA | Mehrfachaufschluss |
| MM | Mehrfachmessung |
| NaCIV | NaCl-Verhältnis-Prüfung |
| NB | Stickstoff-Bilanz |
| NPK | Nullpunktkontrolle |
| PH | pH-Prüfung |
| StM | Standard-Material |
| VK | Verschleppungskontrolle |

| WG | Wassergehalt-Prüfung |
|----|------------------------|
| WM | Wiederholungsmessungen |
| WP | Wiederholungsproben |

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 Ergänzungsbände können in die Loseblatt-Sammlung eingeordnet werden.

<u>Liste der alten und der zwischen dem 1.1.2012 und dem 31.12.19 neu</u> <u>hinzugekommenen Probenvorbereitungsmethoden</u> (neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)

| | für SM | | |
|----------|----------|------------|------------|
| Kürzel | geeignet | Von | Bis |
| F1.1 | <u> </u> | 01.01.1989 | |
| F2.1 | | 01.01.1989 | 31.06.2016 |
| F2.2 | | 01.07.2016 | |
| F3.1 | | 01.01.1989 | |
| F4.1 | | 01.01.1990 | |
| F5.1 | | 01.10.2005 | |
| F6.1 | | 01.05.2006 | |
| F7.1 | | 01.01.2020 | |
| L0 | X | 01.01.1989 | |
| L1.1 | X | 01.01.1989 | |
| L1.1L2.1 | X | 01.01.1989 | |
| L2.1 | X | 01.01.1989 | |
| L3.1 | X | 01.01.1989 | |
| MB1.1 | | 01.01.1989 | |
| MBP1.1 | X | 01.01.1989 | |
| MBP2.1 | X | 01.01.1995 | |
| MBP3.1 | X | 01.10.1994 | 30.09.2004 |
| MBP4.1 | | 01.06.2004 | |
| MBP5.1 | X | 01.10.2004 | |
| MBP6.1 | X | 01.11.2010 | |
| MBPT1.1 | X | 01.07.2016 | |
| MBPT2.1 | X | 01.07.2016 | |
| MBPT6.1 | Х | 01.07.2016 | |
| MP1.1 | | 01.01.1994 | 31.12.2004 |
| MP1.2 | X | 01.01.2005 | |
| MP2.1 | | 01.01.1989 | 31.12.2010 |
| MP2.2 | | 01.07.1997 | |
| MP2.3 | | 15.01.2011 | |
| MP3.1 | X | 01.07.1991 | 31.12.2010 |
| MP3.2 | X | 01.07.1997 | |
| MP3.3 | X | 15.01.2011 | |
| MP4.1 | X | 01.01.1992 | 31.12.2010 |
| MP4.2 | X | 01.07.1997 | |
| MP5.1 | | 01.11.2010 | |
| SB1.1 | | 01.04.1991 | |
| SBP1.1 | | 01.01.1989 | |
| SBP2.1 | X | 01.01.1989 | |
| SBP2.2 | X | 01.04.2004 | |
| SBP3.1 | X | 01.01.1989 | 31.12.2011 |
| SHBZE1.1 | X | 01.08.2006 | |
| SM1.1 | X | 01.01.1989 | 01.02.1994 |
| SM1.2 | X | 01.02.1994 | 01.11.1994 |

| SM1.3 | X | 01.11.1991 | 30.06.2016 |
|----------|---|------------|------------|
| SM1.4 | X | 01.06.2016 | |
| SM2.1 | X | 01.01.1989 | 01.11.1994 |
| SM2.2 | X | 01.11.1994 | 01.08.2016 |
| SM2.3 | X | 01.07.2016 | |
| T1.1 | X | 01.01.1989 | |
| T2.1 | X | 01.01.1989 | |
| T3.1 | X | 01.01.1989 | |
| T3.1T1.1 | X | 01.01.1989 | |
| T4.1 | X | 01.01.1989 | |
| T4.1T1.1 | X | 01.01.1989 | |
| T5.1 | X | 01.01.1989 | |
| T6.1 | X | 01.12.1992 | 30.11.2000 |
| T6.2 | X | 01.12.2000 | 30.11.2002 |
| T6.3 | X | 01.12.2002 | 28.02.2004 |
| T6.4 | X | 01.03.2004 | 28.02.2006 |
| T6.5 | X | 01.03.2006 | 28.02.2007 |
| T6.6 | X | 01.03.2007 | 28.02.2009 |
| T7.1 | X | 01.12.1992 | 30.11.2000 |
| T7.2 | X | 01.12.2000 | 30.11.2002 |
| T7.3 | X | 01.12.2002 | 28.02.2004 |
| T7.4 | X | 01.03.2004 | 28.02.2006 |
| T7.5 | X | 01.03.2006 | 28.02.2007 |
| T7.6 | X | 01.03.2007 | 28.02.2008 |
| T7.7 | X | 01.03.2008 | 28.02.2009 |
| T7.8 | X | 01.03.2009 | 28.02.2010 |
| T7.9 | X | 01.03.2010 | 28.02.2012 |
| T7.10 | X | 01.03.2012 | 31.03.2018 |
| T7.11 | X | 01.04.2018 | |
| T8.1 | X | 01.01.1992 | |

Liste der alten und der zwischen dem 1.1.2012 und dem 31.12.19 neu hinzugekommenen Untersuchungsmethoden (neue Methoden im Fettdruck, mit Angaben zum Verwendungszeitraum

der jeweiligen Methoden)

Boden:

| Kürzel | Probenart | Gültig von | Gültig bis |
|--------------|-----------|------------|------------|
| AKE1.1 | Boden | 01.03.1990 | J |
| AKEG1.1 | Boden | 01.01.1996 | |
| AKEG2.1 | Boden | 01.06.2002 | |
| AKT1.1 | Boden | 01.01.1989 | 31.12.1999 |
| AKT2.1 | Boden | 01.01.1991 | |
| ATNULL | Boden | 01.01.1989 | |
| CNMIK1.1 | Boden | 01.01.1996 | |
| CNMIKF1.1 | Boden | 01.01.1996 | |
| CO2ATM1.1 | Boden | 01.06.1996 | 31.12.2017 |
| CO2ATM2.1 | Boden | 01.01.2018 | |
| CO3ges1.1 | Boden | 01.01.1997 | |
| CO3ges2.1 | Boden | 01.01.2004 | |
| DAN1.1 | Boden | 01.01.1989 | |
| DANF1.1 | Boden | 01.11.1998 | |
| EXT12ALKP1.1 | Boden | 01.01.1989 | |
| EXT12H2O1.1 | Boden | 01.01.1989 | |
| EXTCIT1.1 | Boden | 01.12.2019 | |
| EXTEDTA1.1 | Boden | 01.01.1993 | |
| EXTOX1.1 | Boden | 01.07.2002 | |
| FBA1.1 | Boden | 01.01.1989 | |
| GBL1.1 | Boden | 01.01.1989 | |
| GBLALKP1.1 | Boden | 01.01.1992 | |
| Nmin1.1 | Boden | 01.01.1992 | |
| OAKW1.1 | Boden | 01.06.1995 | 31.06.2015 |
| OAKW1.2 | Boden | 01.07.2015 | |
| OAKW2.1 | Boden | 15.03.2014 | |
| OAKWEG1.1 | Boden | 01.12.1996 | 31.12.1999 |
| OAKWEG2.1 | Boden | 01.01.2007 | 31.06.2015 |
| OAKWEG2.2 | Boden | 01.07.2015 | |
| OAKWEG3.1 | Boden | 01.04.2016 | |
| pHCaCl2/1.1 | Boden | 01.01.1989 | 31.03.1991 |
| pHCaCl2/1.2 | Boden | 01.04.1991 | 31.01.1995 |
| pHCaCl2/1.3 | Boden | 01.02.1995 | 09.12.2000 |
| pHCaCl2/3.1 | Boden | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHCaCl2_5.1 | Boden | 10.12.2000 | |
| pHCaCl2_6.1 | Boden | 01.12.2004 | |
| pHH2O1.1 | Boden | 01.01.1989 | 31.03.1991 |
| pHH2O1.2 | Boden | 01.04.1991 | 31.01.1995 |
| pHH2O1.3 | Boden | 01.02.1995 | 09.12.2000 |
| pHH2O3.1 | Boden | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHH2O5.1 | Boden | 10.12.2000 | |
| pHH2O6.1 | Boden | 01.12.2004 | |

| pHKCl1.1 | Boden | 01.01.1989 | 31.03.1991 |
|-----------|-------|------------|------------|
| pHKCl1.2 | Boden | 01.04.1991 | 31.01.1995 |
| pHKCl1.3 | Boden | 01.02.1995 | 09.12.2000 |
| pHKCl3.1 | Boden | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHKCl4.1 | Boden | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHKCl5.1 | Boden | 10.12.2000 | |
| pHKCl6.1 | Boden | 01.12.2004 | |
| PMIK1.1 | Boden | 01.01.2018 | |
| PMIKF1.1 | Boden | 01.01.2018 | |
| PMIKS1.1 | Boden | 01.01.2018 | |
| TRD1.1 | Boden | 01.01.1989 | |
| TRDF2.1 | Boden | 01.06.2009 | |
| TRDFBA1.1 | Boden | 01.06.2006 | |
| WGH1.1 | Boden | 01.01.1989 | |
| WGH2.1 | Boden | 01.01.1989 | |

Humus:

| Humus: | | | |
|-----------|-----------|------------|------------|
| Kürzel | Probenart | Gültig von | Gültig bis |
| AKEG1.1 | Humus | 01.01.2006 | |
| AKEG2.1 | Humus | 01.01.2006 | |
| AKH1.1 | Humus | 01.03.1990 | 31.05.1997 |
| AKH1.2 | Humus | 01.06.1997 | 30.11.1997 |
| AKH1.3 | Humus | 01.12.1997 | 28.02.1998 |
| AKH1.4 | Humus | 01.03.1998 | |
| AKH2.1 | Humus | 01.03.1990 | 31.05.1997 |
| AKH2.2 | Humus | 01.06.1997 | 30.11.1997 |
| AKH2.3 | Humus | 01.12.1997 | 28.02.1998 |
| AKH2.4 | Humus | 01.03.1998 | |
| AKH3.1 | Humus | 01.01.2006 | |
| ATNULL | Humus | 01.01.1989 | |
| CNMIK1.1 | Humus | 01.01.1996 | |
| CNMIKF1.1 | Humus | 01.01.1996 | |
| CO2ATM1.1 | Humus | 01.06.1996 | 31.12.2017 |
| CO2ATM2.1 | Humus | 01.01.2018 | |
| CO3ges1.1 | Humus | 01.01.1989 | |
| CO3ges2.1 | Humus | 01.01.2004 | |
| DAN1.1 | Humus | 01.01.1989 | |
| DAN2.1 | Humus | 01.01.1989 | 30.06.1996 |
| DAN2.2 | Humus | 01.07.1996 | |
| DANF1.1 | Humus | 01.11.1998 | |
| EXTCIT1.1 | Humus | 01.12.2019 | |
| HV1.1 | Humus | 01.01.1989 | |
| HV2.1 | Humus | 01.01.2003 | |
| HV3.1 | Humus | 29.11.2005 | |
| HV4.1 | Humus | 01.06.2006 | |
| HV5.1 | Humus | 15.09.2019 | |
| Nmin1.1 | Humus | 01.01.1992 | |
| OAKW1.1 | Humus | 01.06.1995 | 31.06.2015 |
| OAKW1.2 | Humus | 01.07.2015 | |

| OAKW2.1 | Humus | 01.08.2014 | |
|-------------|-------|------------|------------|
| OAKWEG1.1 | Humus | 01.12.1996 | 31.12.1999 |
| pHCaCl2/2.1 | Humus | 01.01.1989 | 31.01.1995 |
| pHCaCl2/2.2 | Humus | 01.02.1995 | 09.12.2000 |
| pHCaCl2/3.1 | Humus | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHCaCl2_5.1 | Humus | 10.12.2000 | |
| pHCaCl2_6.1 | Humus | 01.12.2004 | |
| pHH2O2.1 | Humus | 01.01.1989 | 31.01.1995 |
| pHH2O2.2 | Humus | 01.02.1995 | 09.12.2000 |
| pHH2O3.1 | Humus | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHH2O5.1 | Humus | 10.12.2000 | |
| pHH2O6.1 | Humus | 01.12.2004 | |
| pHKCl2.1 | Humus | 01.01.1989 | 31.01.1995 |
| pHKCl2.2 | Humus | 01.02.1995 | 09.12.2000 |
| pHKCl3.1 | Humus | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHKCl4.1 | Humus | 01.01.2000 | 09.12.2000 |
| pHKCl5.1 | Humus | 10.12.2000 | |
| pHKCl6.1 | Humus | 01.12.2004 | |
| PMIK1.1 | Humus | 15.12.2017 | |
| PMIKF1.1 | Humus | 01.02.2018 | |
| WGH1.1 | Humus | 01.01.1989 | |
| WGH2.1 | Humus | 01.01.1989 | |

Pflanze:

| Kürzel | Probenart | Gültig von | Gültig bis |
|----------|-----------|------------|------------|
| ATNULL | Pflanze | 01.01.1989 | |
| BGW1.1 | Pflanze | 01.01.1989 | |
| Clges1.1 | Pflanze | 15.07.1991 | |
| Clges1.2 | Pflanze | 01.01.1997 | |
| DAN1.1 | Pflanze | 01.01.1989 | |
| DAN2.1 | Pflanze | 01.01.1989 | 30.06.1996 |
| DAN2.2 | Pflanze | 01.07.1996 | |
| NGW1.1 | Pflanze | 01.01.1989 | 31.03.2000 |
| NGW1.2 | Pflanze | 01.04.2000 | |
| WGH1.1 | Pflanze | 01.01.1989 | |
| WGH2.1 | Pflanze | 01.01.1989 | |

Wasser:

| Kürzel | Probenart | Gültig von | Gültig bis |
|-----------|-----------|------------|------------|
| ALK1.1 | Wasser | 02.02.2000 | |
| ANULL | Wasser | 01.01.1989 | |
| KOMPAI1.1 | Wasser | 01.01.1989 | |

<u>Liste der alten und der zwischen dem 1.1.2012 und dem 31.12.19 neu hinzugekommenen Qualitätskontrollmethoden</u>

(neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)

Matrix Festproben:

| Qualitäts- | Probenart | Eingeführt | Beendet |
|------------|------------|------------|------------|
| kontrolle | | Datum | Datum |
| QBC1.1 | Festproben | 01.02.2000 | |
| QBW1.1 | Festproben | 01.01.1989 | 01.01.2001 |
| QBW1.2 | Festproben | 01.01.2001 | |
| QMA1.1 | Festproben | 01.01.1989 | |
| QEK1.1 | Festproben | 01.01.1989 | 01.01.2005 |
| QEK1.2 | Festproben | 01.01.2005 | |
| QPH1.1 | Festproben | 01.01.2000 | |
| QStM1.1 | Festproben | 01.01.1989 | 01.01.2001 |
| QStM1.2 | Festproben | 01.01.2001 | |
| QWG1.1 | Festproben | 01.10.1990 | |
| QWP1.1 | Festproben | 01.01.1989 | 01.02.1996 |
| QWP1.2 | Festproben | 01.02.1996 | |

Matrix Lösungen:

| Qualitäts- | Probenart | Eingeführt | Beendet |
|------------|-----------|------------|------------|
| kontrolle | | Datum | Datum |
| QALK1.1 | Lösungen | 01.01.2000 | |
| QBL1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | |
| QBL2.1 | Lösungen | 01.01.2000 | |
| QCB1.1 | Lösungen | 01.02.2000 | |
| QDK1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | |
| QDK2.1 | Lösungen | 01.01.2000 | |
| QMM1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | |
| QEK1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | 01.01.1999 |
| QEK1.2 | Lösungen | 01.01.1999 | |
| QIB1.1 | Lösungen | 01.10.1990 | 01.06.2004 |
| QIB1.2 | Lösungen | 01.06.2004 | |
| QIB2.1 | Lösungen | 01.01.2005 | |
| QIB3.1 | Lösungen | 01.07.2007 | |
| QIBEU1.1 | Lösungen | 01.01.2004 | |
| QKSt1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | |
| QKStNit1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | |
| QLFEU1.1 | Lösungen | 01.01.2004 | |
| QNaClV1.1 | Lösungen | 01.01.2005 | |
| QNB1.1 | Lösungen | 01.03.1995 | 01.02.2000 |
| QNB1.2 | Lösungen | 01.02.2000 | |
| QNPK1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | |
| QStM1.1 | Lösungen | 01.01.2001 | |
| QVK1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | |
| QWM1.1 | Lösungen | 01.01.1989 | 01.02.1996 |
| QWM1.2 | Lösungen | 01.06.1996 | |

<u>Liste der alten und der zwischen dem 1.1.2012 und dem 31.12.19 neu</u> <u>hinzugekommenen Elementbestimmungsmethoden</u> (neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)

| Element | Prüfmethodenname | gültig von | gültig bis |
|---------|------------------|------------|------------|
| Al | AlAlgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.12.2002 |
| Al | AlAlgesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.04.1998 |
| Al | AlAlgesAAS6.1 | 01.11.2001 | 01.02.2005 |
| Al | AlAlgesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.03.2005 |
| Al | AlAlgesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.07.1993 |
| Al | AlAlgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.11.1998 |
| Al | AlAlgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Al | AlAlgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Al | AlAlgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.03.2000 |
| Al | AlAlgesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.07.1998 |
| Al | AlAlgesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| Al | AlAlgesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.07.1998 |
| Al | AlAlgesICP4.2 | 01.11.1998 | 01.12.2003 |
| Al | AlAlgesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.12.1999 |
| Al | AlAlgesICP7.1 | 15.02.2003 | 01.02.2004 |
| Al | AlAlgesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.02.2012 |
| Al | AlAlgesICP7.3 | 01.03.2008 | 31.12.2013 |
| Al | AlAlgesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| Al | AlAlgesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| Al | AlAlgesICP10.1 | 01.01.2004 | 30.04.2014 |
| Al | AlAlgesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Al | AlAlgesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Al | AlAlgesICP18.1 | 01.10.2006 | 01.10.2015 |
| Al | AlAlgesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| Al | AlAlgesICP19.2 | 01.01.2019 | |
| Al | AlAlgesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| Al | AlAlgesICP21.1 | 01.05.2014 | |
| Al | AlAlgesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Al | AlAlgesICP23.1 | 01.03.2015 | |
| Alk | ALK37TIT1.1 | 01.01.2000 | 01.02.2010 |
| Alk | ALK37TIT2.1 | 29.10.2009 | 31.12.2013 |
| Alk | ALK37TIT3.1 | 01.03.2013 | |
| Alk | ALK40TIT1.1 | 01.01.2000 | 01.02.2010 |
| Alk | ALK40TIT2.1 | 29.10.2009 | 31.12.2013 |
| Alk | ALK40TIT3.1 | 01.03.2013 | |
| Alk | ALK43TIT1.1 | 01.01.2000 | 01.02.2010 |
| Alk | ALK43TIT2.1 | 29.10.2009 | 31.12.2013 |
| Alk | ALK43TIT3.1 | 01.03.2013 | |
| Alk | ALK45TIT1.1 | 01.01.2000 | 01.02.2010 |
| Alk | ALK45TIT2.1 | 29.10.2009 | 31.12.2013 |
| Alk | ALK45TIT3.1 | 01.03.2013 | |
| As | AsAsgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.06.1997 |

| | AsAsgesICP2.2 | 01.11.1998 | 31.12.2006 |
|------------------|---|--|--|
| | AsAsgesICP2.2 AsAsgesICP3.1 | 01.11.1998 | 01.08.2008 |
| | AsAsgesICP8.1 | 10.03.2003 | 31.12.2005 |
| | AsAsgesICP15.1 | 01.10.2006 | 31.12.2003 |
| | BaBagesICP1.1 | 01.04.1992 | 01.11.1998 |
| Ва | BaBagesICP1.2 | 01.11.1998 | 01.03.2004 |
| | BaBagesICP2.1 | 01.11.1998 | 31.12.2004 |
| Ва | BaBagesICP8.1 | 01.01.2004 | 31.12.2004 |
| | BaBagesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2004 |
| | BaBagesICP10.1 | 01.03.2003 | 30.09.2014 |
| | BaBagesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| | BaBagesICP19.1 | 01.10.2009 | 31.12.2019 |
| Ba | BaBagesICP19.2 | 01.01.2019 | 31.12.2019 |
| Ва | BaBagesICP21.1 | 01.06.2014 | |
| Ва | BaBagesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| | CCanorgTOC1.1 | 01.03.2014 | 01.10.1997 |
| C | , | 01.10.1991 | 01.10.1997 |
| C | CCanorgTOC2.1 CCanorgTOC2.2 | 01.04.1994 | 15.11.1997 |
| C | | 01.04.1994 | 30.09.1999 |
| | CCanorgTOC2.3 | 01.00.1997 | 01.03.2008 |
| - | CCanorgTOC3.1 | 15.12.2007 | 01.03.2000 |
| C | CCanorgTOC3.2 | 01.10.2017 | |
| C | CCanorgTOC5.1 CCO2GC1.1 | 01.06.1996 | 31.07.2001 |
| Č | CCO2GC1.1 | 01.06.2015 | 31.07.2001 |
| | CCO3C1.1 | 01.12.2006 | 01.05.2016 |
| | CCO3C1.1 | 01.01.2016 | 01.05.2010 |
| | CCO3C3.1 | 01.01.2016 | |
| | | | |
| C | CCD3CA 1 | 04 42 2046 | |
| C | CCO3C4.1 | 01.12.2016 | 01 07 2014 |
| С | CCO3CNS1.1 | 20.08.2004 | 01.07.2014 |
| C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 | 20.08.2004 01.01.2004 | 31.12.2004 |
| C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 | 31.12.2004 01.08.2007 |
| C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.2 CCgesCNS3.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.2 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.2 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 |
| C C C C | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.2 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.2 CCgesCNS5.2 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 01.10.1991 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 |
| | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.2 CCgesTOC1.1 CCgesTOC2.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 01.10.1991 01.04.1994 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 30.12.2011 01.07.1993 01.02.1997 |
| | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.2 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.2 CCgesTOC1.1 CCgesTOC2.1 CCgesTOC2.2 CCgesTOC2.3 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 01.10.1991 01.04.1994 01.06.1997 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 30.12.2011 01.07.1993 01.02.1997 01.10.1999 |
| | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.2 CCgesTOC1.1 CCgesTOC2.1 CCgesTOC2.2 CCgesTOC2.3 CCgesTOC3.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 01.10.1991 01.04.1994 01.06.1997 01.01.1999 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 30.12.2011 01.07.1993 01.02.1997 01.10.1999 03.05.2000 |
| | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.2 CCgesTOC1.1 CCgesTOC2.1 CCgesTOC2.2 CCgesTOC2.3 CCgesTOC3.1 CCgesTOC3.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 01.10.1991 01.04.1994 01.06.1997 01.01.1999 01.11.1999 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 30.12.2011 01.07.1993 01.02.1997 01.10.1999 |
| | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.2 CCgesCNS3.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.2 CCgesTOC1.1 CCgesTOC2.1 CCgesTOC2.3 CCgesTOC3.1 CCgesTOC3.2 CCgesTOC3.3 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 01.10.1991 01.04.1994 01.06.1997 01.01.1999 01.11.1999 15.12.2007 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 30.12.2011 01.07.1993 01.02.1997 01.10.1999 03.05.2000 |
| | CCO3CNS1.1 CCO3DRU1.1 CCO3SCH1.1 CCO3SCH1.2 CCgesCNS1.1 CCgesCNS1.2 CCgesCNS2.1 CCgesCNS2.1 CCgesCNS3.1 CCgesCNS4.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.1 CCgesCNS5.2 CCgesTOC1.1 CCgesTOC2.1 CCgesTOC2.2 CCgesTOC2.3 CCgesTOC3.1 CCgesTOC3.1 | 20.08.2004 01.01.2004 01.01.1993 01.01.1997 01.01.1989 01.10.1995 01.02.1996 01.10.1997 01.10.1997 01.11.2001 20.08.2004 25.10.2010 01.01.1989 01.10.1991 01.04.1994 01.06.1997 01.01.1999 01.11.1999 | 31.12.2004 01.08.2007 01.06.2003 01.10.1995 01.03.1996 01.09.1996 30.06.2005 31.12.2004 01.04.2005 01.03.2008 30.12.2011 01.07.1993 01.02.1997 01.10.1999 03.05.2000 |

| С | CCgesTOC7.1 | 15.04.2017 | |
|----|----------------|------------|------------|
| С | CCorgC1.1 | 01.12.2006 | 01.03.2015 |
| С | CCorgCNS1.1 | 01.01.2000 | 01.06.2003 |
| C | CCorgCNS2.1 | 20.08.2004 | 31.12.2004 |
| С | CCorgTOC2.1 | 01.01.1999 | 20.11.2000 |
| С | CCorgTOC2.2 | 15.12.2007 | |
| Ca | CaCagesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.07.1993 |
| Ca | CaCagesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.10.1994 |
| Ca | CaCagesAAS6.1 | 01.11.2001 | 01.03.2006 |
| | CaCagesAAS7.1 | 15.11.2001 | 28.02.2005 |
| Ca | CaCagesIC2.1 | 15.12.2007 | 01.08.2012 |
| Ca | CaCagesIC2.2 | 15.07.2012 | 01.03.2014 |
| Ca | CaCagesIC3.1 | 20.12.2015 | |
| Ca | CaCagesICP1.1 | 01.10.1990 | 29.06.1993 |
| Ca | CaCagesICP1.2 | 01.05.1994 | 14.10.1998 |
| Ca | CaCagesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Ca | CaCagesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Ca | CaCagesICP2.2 | 01.11.1998 | 17.02.2000 |
| Ca | CaCagesICP3.1 | 01.08.1997 | 28.05.1999 |
| Ca | CaCagesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| Ca | CaCagesICP4.1 | 01.04.1998 | 29.06.1998 |
| Ca | CaCagesICP4.2 | 15.06.1998 | 01.03.2004 |
| Ca | CaCagesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.09.2000 |
| Ca | CaCagesICP6.1 | 01.07.2000 | 31.12.2004 |
| Ca | CaCagesICP7.1 | 15.02.2003 | 31.12.2005 |
| Ca | CaCagesICP7.2 | 01.03.2006 | 15.01.2012 |
| Ca | CaCagesICP7.3 | 01.03.2008 | 31.12.2014 |
| Ca | CaCagesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| Ca | CaCagesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| Ca | CaCagesICP10.1 | 01.01.2004 | 30.04.2014 |
| Ca | CaCagesICP13.1 | 01.03.2004 | 01.07.2014 |
| Ca | CaCagesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Са | CaCagesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Ca | CaCagesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| Ca | CaCagesICP19.2 | 01.01.2019 | |
| Ca | CaCagesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| Ca | CaCagesICP21.1 | 01.05.2014 | |
| Ca | CaCagesICP22.1 | 01.08.2014 | 21271221 |
| Cd | CdCdgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.05.1994 |
| Cd | CdCdgesAAS1.2 | 01.11.1996 | 01.12.1996 |
| Cd | CdCdgesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1998 |
| Cd | CdCdgesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.09.1999 |
| Cd | CdCdgesAAS3.1 | 01.01.1989 | 20.02.1995 |
| Cd | CdCdgesAAS3.2 | 01.01.1993 | 20.02.1995 |
| Cd | CdCdgesAAS4.1 | 01.07.1994 | 21.01.1998 |
| Cd | CdCdgesAAS4.2 | 01.11.1996 | 01.11.1998 |
| Cd | CdCdgesAAS5.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Cd | CdCdgesAAS8.1 | 01.02.2005 | 01.05.2019 |
| Cd | CdCdgesICP1.1 | 01.05.1994 | 15.10.1998 |

| Cd CdCdgesICP2.1 01.01.1997 01.11.19 Cd CdCdgesICP2.2 01.11.1998 20.11.20 Cd CdCdgesICP2.3 01.07.2000 01.04.20 Cd CdCdgesICP3.1 01.11.1998 20.11.20 Cd CdCdgesICP3.2 01.07.2000 31.12.20 Cd CdCdgesICP4.1 01.01.2001 31.12.20 Cd CdCdgesICP8.1 10.03.2003 31.12.20 Cd CdCdgesICP8.1 01.09.2006 01.09.2006 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2009 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.01.02009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 01.01.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 01.01.2018 <th>000 006 000 004 005 006</th> | 000 006 000 004 005 006 |
|---|--|
| Cd CdCdgesICP2.3 01.07.2000 01.04.20 Cd CdCdgesICP3.1 01.11.1998 20.11.20 Cd CdCdgesICP3.2 01.07.2000 31.12.20 Cd CdCdgesICP4.1 01.01.2001 31.12.20 Cd CdCdgesICP8.1 10.03.2003 31.12.20 Cd CdCdgesICP14.1 01.09.2006 0 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 0 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.01.1989 01.07.19 Cl CICICFC1.1 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1994 01.04.19 | 006 000 004 005 006 018 |
| Cd CdCdgesICP3.1 01.11.1998 20.11.20 Cd CdCdgesICP3.2 01.07.2000 31.12.20 Cd CdCdgesICP4.1 01.01.2001 31.12.20 Cd CdCdgesICP8.1 10.03.2003 31.12.20 Cd CdCdgesICP14.1 01.09.2006 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP22.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.06.2019 Cl CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 | 000 004 005 006 018 |
| Cd CdCdgesICP3.2 01.07.2000 31.12.20 Cd CdCdgesICP4.1 01.01.2001 31.12.20 Cd CdCdgesICP8.1 10.03.2003 31.12.20 Cd CdCdgesICP14.1 01.09.2006 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.01.1989 Cl ClCICFC1.1 01.06.2019 Cl ClCICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl ClCICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl ClCICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl ClCICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | 004 005 006 018 008 |
| Cd CdCdgesICP4.1 01.01.2001 31.12.20 Cd CdCdgesICP8.1 10.03.2003 31.12.20 Cd CdCdgesICP14.1 01.09.2006 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP22.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | 005 |
| Cd CdCdgesICP8.1 10.03.2003 31.12.20 Cd CdCdgesICP14.1 01.09.2006 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP24.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl CICICFC1.1 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | 006 |
| Cd CdCdgesICP14.1 01.09.2006 Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.01.12018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 |)18)08 |
| Cd CdCdgesICP15.1 01.10.2006 Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP24.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.01.2018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | 800 |
| Cd CdCdgesICP16.1 01.02.2007 31.12.20 Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP24.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.01.12018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | 800 |
| Cd CdCdgesICP17.1 01.10.2006 01.04.20 Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP24.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.06.2019 Cl ClClCFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl ClClCFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl ClClCFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl ClClCFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl ClClCFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | 800 |
| Cd CdCdgesICP19.1 01.10.2009 01.09.20 Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP24.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.01.2018 Cl ClCICICFC1.1 01.06.2019 Cl ClCICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl ClCICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl ClCICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl ClCICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl ClCICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| Cd CdCdgesICP22.1 01.08.2014 Cd CdCdgesICP24.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.06.2019 Cl ClCICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl ClCICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl ClCICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl ClCICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl ClCICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| Cd CdCdgesICP24.1 01.07.2016 Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl ClCICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl ClCICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl ClCICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl ClCICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl ClCICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| Cd CdCdgesICPMS1.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS2.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| Cd CdCdgesICPMS2.1 01.11.2018 Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 CI CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 CI CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 CI CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 CI CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 CI CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| Cd CdCdgesICPMS4.1 01.06.2019 Cl ClClCFC1.1 01.01.1989 01.07.19 Cl ClClCFC1.2 01.03.1991 01.07.19 Cl ClClCFC1.3 01.03.1994 01.08.19 Cl ClClCFC1.4 01.02.1995 01.04.19 Cl ClClCFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| CI CICICFC1.1 01.01.1989 01.07.19 CI CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 CI CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 CI CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 CI CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| CI CICICFC1.2 01.03.1991 01.07.19 CI CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 CI CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 CI CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | 04 |
| CI CICICFC1.3 01.03.1994 01.08.19 CI CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 CI CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| CI CICICFC1.4 01.02.1995 01.04.19 CI CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| CI CICICFC1.5 15.05.1996 01.09.19 | |
| | |
| | |
| CI CICICFE1.1 15.05.1996 01.08.19 | |
| CI CICICFE2.1 01.07.1997 30.09.19 | |
| CI CICICFE2.2 01.12.1999 31.12.19 | |
| CI CICICFE3.1 01.06.1999 01.10.19 | |
| CI CICICFE3.2 01.12.1999 15.01.20 | |
| CI CICIIC1.1 01.08.1992 01.08.19 | |
| CI CICIIC2.1 15.12.2007 01.02.20 | |
| CI CICIIC2.2 01.08.2009 31.12.20 | 114 |
| CI CICIIC2.3 01.06.2014 | |
| CI CICIIC3.1 20.12.2015 | |
| Co CoCogesAAS1.1 01.11.1996 31.12.19 | |
| Co CoCogesAAS2.1 01.01.1993 01.11.19 | |
| Co CoCogesAAS2.2 01.01.1996 01.09.19 | |
| Co CoCogesAAS3.1 01.01.1989 01.09.19 | |
| Co CoCogesAAS4.1 01.07.1994 01.11.19 | |
| Co CoCogesAAS4.2 01.11.1996 15.10.19 | |
| Co CoCogesICP2.1 01.01.1997 01.11.19 | |
| Co CoCogesICP2.2 01.11.1998 01.12.20 | |
| Co CoCogesICP2.3 01.07.2000 01.10.20 | |
| Co CoCogesICP3.1 01.11.1998 01.12.20 | |
| Co CoCogesICP3.2 01.07.2000 31.12.20 | |
| Co CoCogesICP4.1 01.01.2001 01.01.20 | |
| Co CoCogesICP8.1 10.03.2003 31.12.20 | 06 |
| Co CoCogesICP14.1 01.09.2006 | |
| Co CoCogesICP15.1 01.10.2006 | |
| , | |
| Co CoCogesICP16.1 01.02.2007 01.05.20 Co CoCogesICP17.1 01.10.2006 01.06.20 | |

| Со | CoCogesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.09.2018 |
|----------|--|---|--------------------------|
| Co | CoCogesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Со | CoCogesICP24.1 | 01.07.2016 | |
| Со | CoCogesICPMS1.1 | 01.11.2018 | |
| Со | CoCogesICPMS2.1 | 01.11.2018 | |
| Со | CoCogesICPMS4.1 | 01.06.2019 | |
| Cr | CrCrgesAAS1.1 | 01.11.1996 | 31.12.1996 |
| Cr | CrCrgesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1998 |
| Cr | CrCrgesAAS2.2 | 01.01.1996 | 01.09.1999 |
| Cr | CrCrgesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.09.1993 |
| Cr | CrCrgesAAS4.1 | 01.07.1994 | 15.10.1998 |
| Cr | CrCrgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Cr | CrCrgesICP2.2 | 01.11.1998 | 31.12.2006 |
| Cr | CrCrgesICP3.1 | 01.11.1998 | 31.12.2004 |
| Cr | CrCrgesICP4.1 | 01.01.2001 | 31.12.2005 |
| Cr | CrCrgesICP8.1 | 10.03.2003 | 31.12.2006 |
| Cr | CrCrgesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Cr | CrCrgesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Cr | CrCrgesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Cr | CrCrgesICP17.1 | 01.10.2006 | 01.06.2011 |
| Cr | CrCrgesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.09.2018 |
| Cr | CrCrgesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Cr | CrCrgesICP24.1 | 01.07.2016 | |
| Cr | CrCrgesICPMS1.1 | 01.10.2018 | |
| Cr | CrCrgesICPMS2.1 | 01.11.2018 | |
| Cr | CrCrgesICPMS4.1 | 01.06.2019 | |
| Cu | CuCugesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.07.1993 |
| Cu | CuCugesAAS1.2 | 01.11.1996 | 31.12.1996 |
| Cu | CuCugesAAS2.1 | 01.01.1993 | 31.10.1998 |
| Cu | CuCugesAAS2.2 | 01.11.1996 | 15.09.1999 |
| Cu | CuCugesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.09.1991 |
| Cu | CuCugesAAS4.1 | 01.11.1992 | 31.05.1996 |
| Cu | CuCugesAAS5.1 | 01.07.1994 | 01.02.1998 |
| Cu | CuCugesAAS5.2 | 01.11.1996 | 01.02.1998 |
| Cu | CuCugesAAS8.1 | 01.02.2005 | 15.09.2005 |
| Cu | CuCugesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.05.1994 |
| Cu | CuCugesICP1.2 | 01.05.1994 | 15.10.1998 |
| Cu | CuCugesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Cu | CuCugesICP2.2 | 01.11.1998 | 31.03.2006 |
| Cu | CuCugesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.11.2000 |
| Cu | CuCugesICP3.2 | 01.07.2000 | 31.12.2004 |
| Cu | CuCugesICP4.1 | 01.01.2001 | 31.12.2005 |
| Cu | CuCugesICP8.1 | 10.03.2003 | 31.12.2006 |
| Cu | CuCugesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Cu | CuCugesICP15.1 | 01.10.2006 | 04.05.0040 |
| Cu | CuCugesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| C | CuCumpalOD47.4 | 04 40 0000 | |
| Cu | CuCugesICP17.1 | 01.10.2006 | 01.06.2011 |
| Cu Cu | CuCugesICP17.1 CuCugesICP19.1 CuCugesICP22.1 | 01.10.2006 01.10.2009 01.08.2014 | 01.06.2011 01.09.2018 |

| Cu | CuCugesICP24.1 | 01.07.2016 | |
|----|-----------------|------------|------------|
| Cu | CuCugesICPMS1.1 | 01.11.2018 | |
| Cu | CuCugesICPMS2.1 | 01.11.2018 | |
| Cu | CuCugesICPMS4.1 | 01.06.2019 | |
| F | FFIC2.1 | 15.12.2007 | 01.05.2009 |
| F | FFIC2.2 | 01.08.2009 | 31.12.2014 |
| F | FFIC2.3 | 01.06.2014 | |
| F | FFIC3.1 | 20.12.2015 | |
| Fe | FeFegesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.01.1999 |
| Fe | FeFegesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.04.1998 |
| Fe | FeFegesAAS6.1 | 01.11.2001 | 31.12.2006 |
| Fe | FeFegesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.03.2005 |
| Fe | FeFegesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.07.1993 |
| Fe | FeFegesICP1.2 | 01.05.1994 | 15.10.1998 |
| Fe | FeFegesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Fe | FeFegesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Fe | FeFegesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.03.2000 |
| Fe | FeFegesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.07.1998 |
| Fe | FeFegesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| Fe | FeFegesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.07.1998 |
| Fe | FeFegesICP4.2 | 01.11.1998 | 15.09.2005 |
| Fe | FeFegesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.09.2000 |
| Fe | FeFegesICP7.1 | 15.02.2003 | 31.12.2005 |
| Fe | FeFegesICP7.2 | 01.03.2006 | 15.01.2012 |
| Fe | FeFegesICP7.3 | 01.03.2008 | 31.12.2013 |
| Fe | FeFegesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| Fe | FeFegesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| Fe | FeFegesICP10.1 | 01.01.2004 | 30.04.2014 |
| Fe | FeFegesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Fe | FeFegesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Fe | FeFegesICP18.1 | 01.10.2006 | 01.10.2015 |
| Fe | FeFegesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| Fe | FeFegesICP19.2 | 01.01.2019 | |
| Fe | FeFegesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| Fe | FeFegesICP21.1 | 01.05.2014 | |
| Fe | FeFegesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Fe | FeFegesICP23.1 | 01.03.2015 | |
| Н | HH+1PHM1.1 | 01.01.1989 | |
| Н | HH+1PHM4.1 | 01.01.2001 | 01.03.2008 |
| Н | HH+1PHM6.1 | 01.03.2009 | |
| Н | HH+2PHM1.1 | 01.01.1989 | |
| Н | HH+2PHM4.1 | 01.01.2001 | 01.03.2008 |
| Н | HH+2PHM6.1 | 01.03.2009 | |
| Н | HH+PHM1.1 | 01.01.1989 | 01.06.1995 |
| Н | HH+PHM1.2 | 01.03.1996 | 01.09.1996 |
| Н | HH+PHM1.3 | 01.03.1997 | 01.12.1998 |
| Н | HH+PHM1.4 | 01.02.2000 | |
| Н | HH+PHM1.5 | 01.03.2015 | |
| Н | HH+PHM2.1 | 01.11.1995 | 01.01.1996 |

| Н | HH+PHM3.1 | 01.03.1996 | 01.01.2000 |
|----|------------------------------|--------------------------|------------|
| H | HH+PHM4.1 | 01.01.2000 | 01.09.2011 |
| Н | HH+PHM5.1 | 01.01.2000 | 01.04.2010 |
| Н | HH+PHM6.1 | 01.06.2006 | 31.12.2013 |
| Н | HH+PHM7.1 | 01.06.2006 | 31.01.2019 |
| Н | HH+PHM8.1 | 01.03.2013 | |
| Н | HH+PHM10.1 | 01.03.2019 | |
| Н | HH+TIT1.1 | 01.05.1989 | 31.08.1993 |
| НА | HAHKTIT2.1 | 01.04.2011 | |
| Hg | HgHggesAFS1.1 | 01.08.2018 | |
| Hg | HgHggesICPMS1.1 | 01.11.2018 | |
| Hg | HgHggesICPMS3.1 | 01.11.2018 | |
| Hg | HgHggesICPMS4.1 | 01.01.2019 | |
| K | KKgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.03.2002 |
| K | KKgesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.08.2001 |
| K | KKgesAAS6.1 | 01.11.2001 | 31.03.2003 |
| K | KKgesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.03.2005 |
| K | KKgesAAS7.2 | 01.03.2003 | 01.03.2004 |
| K | KKgesIC2.1 | 15.12.2007 | |
| K | KKgesIC2.2 | 15.07.2012 | 31.12.2013 |
| K | KKgesIC3.1 | 20.12.2015 | |
| K | KKgesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.07.1993 |
| K | KKgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.08.1998 |
| K | KKgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| K | KKgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.07.1998 |
| K | KKgesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.06.1999 |
| K | KKgesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| K | KKgesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.11.1998 |
| K | KKgesICP4.2 | 01.11.1998 | 01.06.2001 |
| K | KKgesICP5.1 | 01.07.2000 | 31.12.2004 |
| K | KKgesICP7.1 | 15.02.2003 | 31.12.2005 |
| K | KKgesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.02.2012 |
| K | KKgesICP7.3 | 01.03.2008 | 31.12.2013 |
| K | KKgeslCP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| K | KKgesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| K | KKgesICP10.1 | 01.01.2004 | 30.04.2014 |
| K | KKgesICP13.1 | 01.03.2004 | 01.07.2014 |
| K | KKgesICP15.1 | 01.10.2006 | 04.05.0040 |
| K | KKgesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| K | KKgesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| K | KKgesICP19.2 | 04.05.204.4 | |
| K | KKgesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| K | KKgesICP21.1 KKgesICP22.1 | 01.05.2014 01.08.2014 | |
| LF | LFLFCFC1.1 | 01.03.2014 | 31.12.2003 |
| LF | LFLFLFM1.1 | 01.03.2000 | 31.12.2003 |
| LF | LFLFLFM1.2 | 01.06.1997 | 01.03.2018 |
| LF | LFLFLFM1.3 | 01.00.1997 | 01.03.2010 |
| LF | LFLFLFM1.3 | 01.01.2018 | 31.12.2017 |
| LL | LLLLLLINIZ. I | 01.00.2000 | 31.12.2017 |

| LF | LFLFLFM3.1 | 01.03.2013 | |
|----|----------------|------------|------------|
| Mg | MgMggesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.07.1993 |
| Mg | MgMggesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.10.1994 |
| Mg | MgMggesAAS2.2 | 01.08.1993 | 01.11.1998 |
| Mg | MgMggesAAS6.1 | 01.11.2001 | 01.08.2002 |
| Mg | MgMggesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.03.2005 |
| Mg | MgMggesIC2.1 | 15.12.2007 | |
| Mg | MgMggesIC2.2 | 15.07.2012 | 01.03.2014 |
| Mg | MgMggesIC3.1 | 20.12.2015 | |
| Mg | MgMggesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.07.1993 |
| Mg | MgMggesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.11.1998 |
| Mg | MgMggesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Mg | MgMggesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Mg | MgMggesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.03.2000 |
| Mg | MgMggesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.06.1999 |
| Mg | MgMggesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| Mg | MgMggesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.07.1998 |
| Mg | MgMggesICP4.2 | 01.11.1998 | 01.03.2004 |
| Mg | MgMggesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.12.1999 |
| Mg | MgMggesICP6.1 | 01.07.2000 | 31.12.2004 |
| Mg | MgMggesICP7.1 | 15.02.2003 | 31.12.2005 |
| Mg | MgMggesICP7.2 | 01.03.2006 | 15.01.2012 |
| Mg | MgMggesICP7.3 | 01.03.2008 | 31.12.2014 |
| Mg | MgMggesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| Mg | MgMggesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| Mg | MgMggesICP10.1 | 01.01.2004 | 30.04.2014 |
| Mg | MgMggesICP13.1 | 01.03.2004 | 01.07.2014 |
| Mg | MgMggesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Mg | MgMggesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Mg | MgMggesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| Mg | MgMggesICP19.2 | 01.01.2019 | |
| Mg | MgMggesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| Mg | MgMggesICP21.1 | 01.05.2014 | |
| Mg | MgMggesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Mn | MnMngesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.07.1993 |
| Mn | MnMngesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.10.1994 |
| Mn | MnMngesAAS6.1 | 01.11.2001 | 01.08.2002 |
| Mn | MnMngesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.03.2005 |
| Mn | MnMngesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.07.1993 |
| Mn | MnMngesICP1.2 | 01.05.1994 | 31.10.1998 |
| Mn | MnMngesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Mn | MnMngesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Mn | MnMngesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.11.1999 |
| Mn | MnMngesICP2.3 | 01.07.2000 | 01.08.2000 |
| Mn | MnMngesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.07.1998 |
| Mn | MnMngesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| Mn | MnMngesICP4.1 | 01.04.1998 | 01.11.1998 |
| Mn | MnMngesICP4.2 | 01.11.1998 | 01.03.2004 |
| Mn | MnMngesICP5.1 | 01.11.1998 | 01.12.1999 |

| Mn | MnMngesICP5.2 | 01.07.2000 | 01.08.2000 |
|-----|----------------|--------------------------|--------------------------|
| Mn | MnMngesICP7.1 | 15.02.2003 | 31.12.2005 |
| Mn | MnMngesICP7.2 | 01.03.2006 | 15.01.2012 |
| Mn | MnMngesICP7.3 | 01.03.2008 | 31.12.2013 |
| Mn | MnMngesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| Mn | MnMngesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| Mn | MnMngesICP10.1 | 01.01.2004 | 30.04.2014 |
| Mn | MnMngesICP15.1 | 01.10.2006 | 0010112011 |
| Mn | MnMngesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Mn | MnMngesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| Mn | MnMngesICP19.2 | 01.01.2019 | 0110012010 |
| Mn | MnMngesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| Mn | MnMngesICP21.1 | 01.05.2014 | |
| Mn | MnMngesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| N | NNH4CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.07.1991 |
| N | NNH4CFC1.2 | 01.03.1991 | 01.07.1993 |
| N | NNH4CFC1.3 | 01.12.1993 | 01.12.1994 |
| N | NNH4CFC1.4 | 01.11.1994 | 31.12.2004 |
| N | NNH4CFC2.1 | 01.02.1995 | 31.08.1995 |
| N | NNH4CFC3.1 | 01.07.1997 | 01.12.1999 |
| N | NNH4CFC3.2 | 01.12.1999 | 01.01.2000 |
| N | NNH4CFC4.1 | 01.06.1999 | 01.10.1999 |
| N | NNH4CFC4.2 | 01.12.1999 | 01.03.2007 |
| N | NNH4CFC4.3 | 15.01.2006 | 15.03.2007 |
| N | NNH4CFC5.1 | 01.11.2004 | 31.10.2006 |
| N | NNH4CFC6.1 | 01.03.2007 | 01.02.2012 |
| N | NNH4CFC7.1 | 01.03.2007 | 01.04.2007 |
| N | NNH4IC1.1 | 01.08.1992 | 01.12.1993 |
| N | NNH4IC2.1 | 15.12.2007 | |
| N | NNH4IC2.2 | 15.07.2012 | 31.12.2013 |
| N | NNH4IC3.1 | 20.12.2015 | |
| N | NNO2+3CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.05.1994 |
| N | NNO2+3CFC2.1 | 01.10.1989 | 01.07.1991 |
| N | NNO2+3CFC2.2 | 01.03.1991 | 01.07.1993 |
| N | NNO2+3CFC2.3 | 01.11.1994 | 01.07.1995 |
| N | NNO2+3CFC2.4 | 01.09.1995 | 30.11.2004 |
| N | NNO2+3CFC3.1 | 01.02.1995 | 01.08.1995 |
| N | NNO2+3CFC3.2 | 01.09.1995 | 01.09.1995 |
| N | NNO2+3CFC4.1 | 01.07.1997 | 30.09.1999 |
| N | NNO2+3CFC4.2 | 01.12.1999 | 01,01.2000 |
| N | NNO2+3CFC5.1 | 01.06.1999 | 30.10.1999 |
| N | NNO2+3CFC5.2 | 01.12.1999 | 01.03.2007 |
| N | NNO2+3CFC5.3 | 15.01.2006 | 31.12.2007 |
| N | NNO2+3CFC5.4 | 01.03.2007 | 01.02.2011 |
| N | NNO2+3CFC6.1 | 01.11.2004 | 31.10.2006 |
| N | | | |
| 1 1 | NNO2+3CFC6.2 | 01.03.2007 | 01.04.2007 |
| N | | 01.03.2007 01.03.2010 | 01.04.2007 01.02.2012 |
| | NNO2+3CFC6.2 | | |

| N | NNO2IC2.3 | 01.06.2014 | |
|----|----------------|------------|------------|
| N | NNO2IC3.1 | 20.12.2015 | |
| N | NNO3IC1.1 | 01.08.1992 | 31.12.1998 |
| N | NNO3IC2.1 | 15.12.2007 | 01.02.2010 |
| N | NNO3IC2.2 | 01.08.2009 | 31.12.2014 |
| N | NNO3IC2.3 | 01.06.2014 | |
| N | NNO3IC3.1 | 20.12.2015 | |
| N | NNgesCFC1.1 | 01.01.1989 | 01.02.1994 |
| N | NNgesCFC1.2 | 01.12.1994 | 31.03.1995 |
| N | NNgesCFC2.1 | 01.02.1995 | 01.09.1995 |
| N | NNgesCFC3.1 | 01.04.1996 | 01.11.1997 |
| N | NNgesCFC4.1 | 01.07.1997 | 01.09.1999 |
| N | NNgesCFC4.2 | 01.12.1999 | 31.12.2003 |
| N | NNgesCFC5.1 | 01.06.1999 | 01.11.1999 |
| N | NNgesCNS1.1 | 01.01.1989 | 01.10.1995 |
| N | NNgesCNS1.2 | 01.10.1995 | 01.03.1996 |
| N | NNgesCNS2.1 | 01.02.1996 | 31.01.1998 |
| N | NNgesCNS2.2 | 01.10.1997 | 30.06.2005 |
| N | NNgesCNS3.1 | 01.09.1997 | 31.12.2004 |
| N | NNgesCNS4.1 | 01.11.2001 | 01.04.2005 |
| N | NNgesCNS5.1 | 20.08.2004 | 25.10.2010 |
| N | NNgesCNS5.2 | 25.10.2010 | |
| N | NNgesTOC1.1 | 01.11.1999 | 01.11.1999 |
| N | NNgesTOC2.1 | 01.12.1999 | 31.12.2011 |
| N | NNgesTOC2.2 | 15.12.2007 | |
| N | NNgesTOC3.1 | 28.08.2008 | |
| N | NNgesTOC5.1 | 01.10.2017 | |
| N | NNgesTOC7.1 | 15.04.2017 | |
| Na | NaNagesAAS1.1 | 01.01.1989 | 31.03.2002 |
| Na | NaNagesAAS2.1 | 01.01.1989 | 01.08.2001 |
| Na | NaNagesAAS6.1 | 01.11.2001 | 31.03.2003 |
| Na | NaNagesAAS7.1 | 15.11.2001 | 01.10.2005 |
| Na | NaNagesAAS7.2 | 01.03.2003 | 01.10.2005 |
| Na | NaNagesIC2.1 | 15.12.2007 | |
| Na | NaNagesIC2.2 | 15.07.2012 | 01.09.2013 |
| Na | NaNagesIC3.1 | 20.12.2015 | |
| Na | NaNagesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.07.1993 |
| Na | NaNagesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.11.1998 |
| Na | NaNagesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| Na | NaNagesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.071998 |
| Na | NaNagesICP3.1 | 01.08.1997 | 01.06.1999 |
| Na | NaNagesICP3.2P | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| Na | NaNagesICP4.2 | 01.11.1998 | 01.06.2001 |
| Na | NaNagesICP5.1 | 01.07.2000 | 01.01.2005 |
| Na | NaNagesICP7.1 | 15.02.2003 | 01.01.2006 |
| Na | NaNagesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.02.2012 |
| Na | NaNagesICP7.3 | 01.03.2008 | 01.01.2014 |
| Na | NaNagesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| Na | NaNagesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |

| Na | NaNagesICP10.1 | 01.01.2004 | 30.04.2014 |
|----|-----------------|------------|------------|
| Na | NaNagesICP13.1 | 01.03.2004 | 01.07.2014 |
| Na | NaNagesICP15.1 | 01.10.2006 | 01.07.2011 |
| Na | NaNagesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Na | NaNagesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| Na | NaNagesICP19.2 | 01.01.2019 | 01:00:2010 |
| Na | NaNagesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| Na | NaNagesICP21.1 | 01.05.2014 | |
| Na | NaNagesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Ni | NiNigesAAS1.1 | 01.11.1996 | 31.12.1996 |
| Ni | NiNigesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.10.1995 |
| Ni | NiNigesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.09.1999 |
| Ni | NiNigesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.09.1993 |
| Ni | NiNigesAAS4.1 | 01.07.1994 | 31.10.1997 |
| Ni | NiNigesAAS4.2 | 01.11.1996 | 01.11.1998 |
| Ni | NiNigesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Ni | NiNigesICP2.2 | 01.11.1998 | 31.12.2006 |
| Ni | NiNigesICP3.1 | 01.11.1998 | 30.11.2000 |
| Ni | NiNigesICP3.2 | 01.07.2000 | 31.12.2004 |
| Ni | NiNigesICP4.1 | 01.01.2001 | 31.12.2005 |
| Ni | NiNigesICP8.1 | 10.03.2003 | 31.12.2006 |
| Ni | NiNigesICP14.1 | 01.09.2006 | 01.12.2000 |
| Ni | NiNigesICP15.1 | 01.10.2006 | |
| Ni | NiNigesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Ni | NiNigesICP17.1 | 01.10.2006 | 01.06.2011 |
| Ni | NiNigesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.09.2019 |
| Ni | NiNigesICP22.1 | 01.08.2014 | 0110012010 |
| Ni | NiNigesICP24.1 | 01.07.2016 | |
| Ni | NiNigesICPMS1.1 | 01.11.2018 | |
| Ni | NiNigesICPMS2.1 | 01.11.2018 | |
| Ni | NiNigesICPMS4.1 | 01.06.2019 | |
| Р | PPgesICP1.1 | 01.10.1990 | 31.121992 |
| P | PPgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.11.1998 |
| P | PPgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| P | PPgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| P | PPgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.02.1999 |
| P | PPgesICP3.1 | 01.11.1998 | 01.12.1999 |
| Р | PPgesICP7.1 | 15.02.2003 | 01.01.2006 |
| Р | PPgesICP7.2 | 01.03.2006 | 01.02.2012 |
| Р | PPgesICP7.3 | 01.03.2008 | 01.04.2014 |
| P | PPgesICP8.1 | 10.03.2003 | 01.07.2005 |
| P | PPgesICP8.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| P | PPgesICP9.1 | 01.09.2003 | 31.12.2012 |
| P | PPgesICP15.1 | 01.10.2006 | <u> </u> |
| P | PPgesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| P | PPgesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| P | PPgesICP19.2 | 01.01.2019 | <u> </u> |
| P | PPgesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| P | PPgesICP22.1 | 01.08.2014 | |

| Р | PPO4CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.04.1994 |
|----------------|---------------------------------|--------------------------|------------|
| Р | PPO4CFC1.2 | 01.03.1991 | 01.04.1994 |
| Р | PPO4CFC2.1 | 01.01.1989 | 01.09.1994 |
| Р | PPO4CFC2.2 | 01.10.1990 | 01.02.1995 |
| P | PPO4CFC3.1 | 01.11.2012 | |
| Р | PPO4IC2.1 | 15.12.2007 | 01.02.2010 |
| Р | PPO4IC2.2 | 01.08.2009 | 31.12.2014 |
| P | PPO4IC2.3 | 01.06.2014 | |
| P | PPO4IC3.1 | 20.12.2015 | |
| Pb | PbPbgesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.10.1996 |
| Pb | PbPbgesAAS1.2 | 01.12.1996 | 01.11.1996 |
| Pb | PbPbgesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1998 |
| Pb | PbPbgesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.09.1999 |
| Pb | PbPbgesAAS3.1 | 01.01.1989 | 01.03.1995 |
| Pb | PbPbgesAAS3.2 | 01.11.1993 | 01.03.1995 |
| Pb | PbPbgesAAS4.1 | 01.07.1994 | 01.02.1998 |
| Pb | PbPbgesAAS4.2 | 01.11.1996 | 01.02.1998 |
| Pb | PbPbgesAAS8.1 | 01.02.2005 | 31.12.2006 |
| Pb | PbPbgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.12.1994 |
| Pb | PbPbgesICP1.3 | 15.03.1995 | 01.11.1998 |
| Pb | PbPbgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.09.1998 |
| Pb | PbPbgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.12.2000 |
| Pb | PbPbgesICP2.3 | 01.07.2000 | 31.12.2006 |
| Pb | PbPbgesICP3.1 | 01.11.1998 | 01.12.2000 |
| Pb | PbPbgesICP3.2 | 01.07.2000 | 31.12.2004 |
| Pb | PbPbgesICP4.1 | 01.01.2001 | 31.12.2005 |
| Pb | PbPbgesICP8.1 | 10.03.2004 | 01.07.2012 |
| Pb | PbPbgesICP14.1 | 01.09.2006 | |
| Pb | PbPbgesICP15.1 | 01.10.2006 | 24.25.2242 |
| Pb | PbPbgesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Pb | PbPbgesICP17.1 | 01.10.2006 | 01.06.2011 |
| Pb | PbPbgesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.09.2019 |
| Pb | PbPbgesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Pb | PbPbgesICP24.1 | 01.07.2016 | |
| Pb Pb | PbPbgesICPMS1.1 PbPbgesICPMS2.1 | 01.11.2018 01.11.2018 | |
| Pb | PbPbgesICPMS4.1 | 01.06.2019 | |
| S | SSgesCNS1.1 | 01.00.2019 | 01.09.1991 |
| S | SSgesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.07.1993 |
| S | SSgesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.11.1998 |
| S | SSgesICP1.3 | 01.08.1998 | 31.12.2002 |
| S | SSgesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| S | SSgesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.03.2000 |
| S | SSgesICP3.1 | 01.11.1998 | 31.12.2003 |
| S | SSgesICP7.1 | 15.02.2003 | 31.01.2004 |
| S | SSgesICP7.2 | 01.09.2003 | 01.03.2004 |
| S | SSgesICP8.1 | 10.03.2003 | 31.12.2002 |
| S | SSgesICP8.2 | 01.09.2003 | 31.12.2002 |
| S | SSgesICP9.1 | 01.09.2003 | 31.12.2003 |
| , - | 100900101 0.1 | 51.00.2000 | 01.12.2000 |

| S | SSgesICP10.1 | 01.01.2004 | 31.12.2005 |
|----|----------------|------------|------------|
| S | SSgesICP10.2 | 01.03.2006 | 01.02.2012 |
| S | SSgesICP10.3 | 01.03.2008 | 01.04.2014 |
| S | SSgesICP11.1 | 01.01.2004 | 01.07.2005 |
| S | SSgesICP11.2 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| S | SSgesICP12.1 | 01.01.2004 | 01.01.2012 |
| S | SSgesICP15.1 | 01.10.2006 | 01.01.2012 |
| S | SSgesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| S | SSgesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.08.2019 |
| S | SSgesICP19.2 | 01.01.2019 | 01.00.2013 |
| S | SSgesICP20.1 | 01.05.2014 | |
| S | SSgesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| S | SSO4CFC1.1 | 01.01.1989 | 01.07.1993 |
| S | SSO4CFC1.2 | 01.03.1991 | 01.09.1998 |
| S | SSO4IC1.1 | 01.08.1991 | 01.08.1995 |
| S | SSO4IC2.1 | 15.12.2007 | 01.02.2010 |
| S | SSO4IC2.1 | 01.08.2009 | 31.12.2014 |
| S | SSO4IC2.3 | 01.06.2014 | 31.12.2014 |
| S | SSO4IC2.3 | 20.12.2015 | |
| SA | SASKTIT2.1 | 01.04.2011 | |
| Si | SiSiO2WG1.1 | 01.01.1989 | |
| Si | SiSigesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.12.1992 |
| Si | SiSigesICP1.1 | 01.01.1989 | 01.06.1993 |
| Si | SiSigesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.06.1996 |
| Si | SiSigesICP1.3 | 01.08.1998 | 01.00.1990 |
| Ti | TiTigesICP1.1 | 01.11.1998 | 01.11.1999 |
| Ti | TiTigesICP2.1 | 01.11.1998 | 30.06.2000 |
| Ti | TiTigesICP2.2 | 01.07.2000 | 30.04.2007 |
| Ti | TiTigesICP8.1 | 01.05.2005 | 31.12.2006 |
| Ti | TiTigesICP15.1 | 01.10.2006 | 01.11.2006 |
| Ti | TiTigesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
| Ti | TiTigesICP19.1 | 01.10.2009 | 31.12.2019 |
| Ti | TiTigesICP19.2 | 01.01.2019 | 31.12.2013 |
| Ti | TiTigesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| Zn | ZnZngesAAS1.1 | 01.01.1989 | 01.08.1996 |
| Zn | ZnZngesAAS1.2 | 01.11.1996 | 01.12.1996 |
| Zn | ZnZngesAAS2.1 | 01.01.1993 | 01.11.1998 |
| Zn | ZnZngesAAS2.2 | 01.11.1996 | 01.09.1999 |
| Zn | ZnZngesICP1.1 | 01.10.1990 | 01.10.2007 |
| Zn | ZnZngesICP1.2 | 01.05.1994 | 01.11.1998 |
| Zn | ZnZngesICP2.1 | 01.01.1997 | 01.11.1998 |
| Zn | ZnZngesICP2.2 | 01.11.1998 | 01.12.2000 |
| Zn | ZnZngesICP2.3 | 01.07.2000 | 31.12.2006 |
| Zn | ZnZngesICP3.1 | 01.11.1998 | 01.08.2000 |
| Zn | ZnZngesICP3.2 | 01.07.2000 | 31.12.2004 |
| Zn | ZnZngesICP4.1 | 01.01.2001 | 31.12.2005 |
| Zn | ZnZngesICP8.1 | 10.03.2003 | 31.12.2006 |
| Zn | ZnZngesICP14.1 | 01.09.2006 | 31.12.2000 |
| Zn | ZnZngeslCP15.1 | 01.10.2006 | |
| | | 51.10.2000 | |

| Zn | ZnZngesICP16.1 | 01.02.2007 | 01.05.2019 |
|----------|-----------------------------------|--------------------------|------------|
| Zn | ZnZngesICP17.1 | 01.10.2006 | 01.06.2011 |
| Zn | ZnZngesICP19.1 | 01.10.2009 | 01.09.2019 |
| Zn | ZnZngesICP22.1 | 01.08.2014 | |
| | | | |
| Zn | ZnZngesICP24.1 | 01.07.2016 | |
| Zn Zn | ZnZngesICP24.1 ZnZngesICPMS1.1 | 01.07.2016 01.11.2018 | |
| | | | |

Elementbestimmungsmethoden von A bis L

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP19.2 | 1 | ΑI |

Datum:

01.01.2019

Elementbestimmungsmethode:

ALUMINIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|--------|-------|-----|
| OAKW2.1, OAKWEG3.1 | 0,0009 | 0,003 | 300 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 |
|---------|--------------------|
| Humus | OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|--|
| HFA | D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;2;2;1;-1;0 (308.215 nm, axial), D;4;1;2;1;-1;0 (308.215 nm, radial), D;4;1;2;1;-1;4 (237,312 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.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Zur Vermeidung von Driften, zur Verbesserung der Präzision der Messung, sowie zur Eliminierung von Störungen bei der Zerstäubung der Proben durch unterschiedliche Viskosität, unterschiedliche Salz- und Säurekonzentrationen sowie durch Plasmaladungseffekte, wird bei der Messung ein Interner Standards verwendet.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Kurzanleitung ICP6.1 | in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

Analysengeräte und Zubehör:

Form

Alges

Element

Αl

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)

Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle

PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)

Rechner mit Software OTEGRA

5000 ml Varipette, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard

Dilutor der Fa. Hamilton

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

Lösungen:

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

Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml

65 %. HNO₃ p.a. versetzt und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke

aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l Al

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

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Im folgenden wird nur die Herstellung der Al-Standardlösungen beschrieben. Die Zugaben aller anderen Elemente, die sich auch in den beschriebenen Lösungen befinden, werden im Sammelanhang S33.1 beschrieben.

Standardlösung KW 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 5 ml des 10 g/l Al enthaltenden

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|----------------------|-----------|--|--|--------------------|--|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP19.2 | 3 | |
| | | Elemente gegeben (siehe Sa %igen HNO ₃ p.a. versetzt und => 50 μg/l Cd, Co, Cr, Cu und | e entsprechenden Mengen der mmelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. d Ni, 200 μg/l Pb und Zn, 2 mg/l M 10 mg/l P, 20 mg/l Ca und 200 mg/ | der 65 n, Na, S | |
| Standardlös | ung KW 2: | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 2,5 ml des 10 g/l Al enthalte e entsprechenden Mengen der ammelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | anderen | |
| | | => 100 μ g/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 500 μ g/l Pb und Zn, 1 mg/l Ti, 2 mg/l Ba und Mg, 8 mg/l P, 10 mg/l Fe, Mn und Na, 50 mg/l Ca und K und 100 mg/l Al. | | | |
| Standardlösung KW 3: | | In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,0125 ml des 10 g/l Al enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO ₃ p.a. versetzt und mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | | | |
| | | . • | und Ni, 1000 μg/l Pb und Zn, 0,5 i, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K ι | _ | |
| Standardlösung KW 4: | | In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1,25 ml des 10 g/l Al enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO ₃ p.a. versetzt und mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | | | |
| | | . • | Ti, 2000 μg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 1 | | |
| Standardlös | ung KW 5: | | werden 0,25 ml des 10 g/l Al entha e entsprechenden Mengen der | | |

In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,25 ml des 10 g/l Al enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO₃ p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> $1000~\mu g/l$ Cu und Ni, $4000~\mu g/l$ Pb und Zn, 2~mg/l K und P, 5~mg/l Mn, 6~mg/l Na, 10~mg/l Al und S, 50~mg/l Fe und Mg, 100~mg/l Ca.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S33.1), verwendet:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP19.2 | 4 |

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| Blank | 0,0 mg/l Al |
| KW 1 | 200,0 mg/l Al |
| KW 2 | 100,0 mg/l Al |
| KW 3 | 0,5 mg/l Al |
| KW 4 | 50,0 mg/l Al |
| KW 5 | 10,0 mg/l Al |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 10,0 mg/l Al |

| Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | |
| | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | |
| Element: | Al | Al | Al | |
| Wellenlänge: | 308.215 | 308.215 | 237.312 | |
| Plasma- | axial | radial | radial | |
| beobachtung: | | | | |
| Messbereich | BG - 10 | 10 - 50 | 50 - OMG | |
| [mg/l]: | | | | |
| Standards: | Blank | Blank | Blank | |
| | KW 3 | KW 2 | KW 1 | |
| | KW 5 | KW 3 | KW 2 | |
| | | KW 4 | KW 4 | |
| | | KW 5 | KW 5 | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 | Fensterweite: 20 | Fensterweite: 20 | |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | |
| | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 5 | |
| | Spaltposition: vis | Spaltposition: vis | Spaltposition: vis | |
| | Untergrund- | Untergrund- | <u>Untergrund-</u> | |
| | Korrektur: | Korrektur: | Korrektur: | |
| | Pos. links: fixed | Pos. links: fixed | Pos. links: fixed | |
| | Pos. rechts: fixed | Pos. rechts: fixed | Pos. rechts: fixed | |

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO_3 p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H_2O bidemin. aufgefüllt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP6.1 beschrieben. Die Geräteparameter sind im Sammelanhang S33.1 zusammengestellt. Für die Bestimmung der Hauptelemente werden alle Proben mit dem Dilutor in PP-Röhrchen, (12 ml, Fa. Greiner Bio-One) 1:5 vorverdünnt. Proben die mit der Untersuchungsmethode OAKWEG3.1 aufgeschlossen wurden, werden mit dem Dilutor 1:10 vorverdünnt. Für der Bestimmung von Schwermetallen werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | _ , |
|---------|-------|----------|----------------|-------|-----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP19.2 | 5 | Al |

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 24 Proben und |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP19.2 | 6 | Al |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP20.1 | 1 | Al |

Datum:

01.05.2014

Elementbestimmungsmethode:

ALUMINIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-------|--------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,003 | 0,0098 | 50 |

geeignet für:

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

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|--|
| HFA | D1.1.4.2, D1.1.5.2 und D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 (396.152 nm), D;4;1;2;-1;-1;0 (308.215 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Iris | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Advantage | Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S24.1: Geräteparameter und | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Standardzusammen- | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| setzung | Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | _ |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP20.1 | 2 | ΑI |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μl, Varipette 100-1000 μl, Varipette 500-5000 μl sowie 250 μl, 500 μl und

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 5 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 5 g/l Al

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

Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S24.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S24.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | | |
|------------------|--------------|--|--|
| Blank | 0,0 mg/l Al | | |
| HE 1 | 0,5 mg/l Al | | |
| HE 2 | 2,5 mg/l Al | | |
| HE 3 | 20,0 mg/l Al | | |
| HE 4 | 5,0 mg/l Al | | |
| HE 5 | 10,0 mg/l Al | | |
| HE 6 | 1,0 mg/l Al | | |

| Eleme | ent Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|-------|----------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP20.1 | 3 |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K1 | 10,0 mg/l Al |

| | T | 1 |
|---------------------|------------------|------------------|
| Methode: | ANULL | ANULL |
| | ANULLIC | ANULLIC |
| | EXT1:2H2O1.1 | EXT1:2H2O1.1 |
| | GBL1.1 | GBL1.1 |
| | DAN1.1Pflanze | DAN1.1Pflanze |
| | DAN2.2Pflanze | DAN2.2Pflanze |
| | DAN1.1Humus | DAN1.1Humus |
| | DAN2.2Humus | DAN2.2Humus |
| Element: | Al | Al |
| Wellenlänge: | 396.152 | 308.215 |
| Messbereich [mg/l]: | BG - 0.5 | 0,5 - OMG |
| Standards: | Blank | Blank |
| | HE 1 | HE 1 |
| | | HE 2 |
| | | HE 3 |
| | | HE 4 |
| | | HE 5 |
| | | HE 6 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 14 |
| | Pixelbreite: 2 | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 3 |
| | | |
| | Untergrund- | Untergrund- |
| | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: 4 | Pos. links: 3 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 17 | Pos. rechts: 14 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO₃ (30 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt.

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

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

Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten

Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | - |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP20.1 | 4 | Al |

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 24 |
| | | Proben und nach jeder Eichungswiederholung; |
| | | erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Al-Bilanz | QAlB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| IBW | | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| NFV | | |
| 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 % |
| | | Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte |
| | | Abweichung 10 % |
| | | Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte |
| | | Abweichung 10 % |

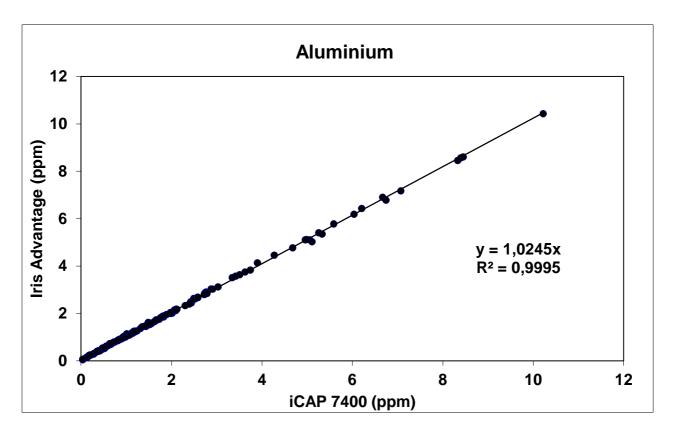
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Anhang Nr. 1 für Al Alges ICP(sim) AlAlgesICP20.1 | ΑI | \ |
|---|----|---|
|---|----|---|

Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode AlAlgesICP7.3 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2013W078 (151 Proben):



Anhang Nr. 1 für Al Alges ICP(sim) AlAlgesICP20.1 Al

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | . 1 |
|---------|-------|----------|----------------|-------|-----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP21.1 | 1 | Al |

Datum:

01.05.2014

Elementbestimmungsmethode:

ALUMINIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|-------------------------|-------|-------|-----|
| AKE1.1, AKEG1.1, AKH3.1 | 0,002 | 0,008 | 75 |

geeignet für:

| Boden | AKE1.1, AKEG1.1 |
|---------|-----------------|
| Humus | AKEG1.1, AKH3.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|--|
| HFA | D1.1.5.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 (396.152 nm), D;4;1;2;-1;-1;0 (308.215 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Iris | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Advantage | Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S25.1: Geräteparameter und | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Standardzusammen- | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| setzung | Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | |

| Element | Form | Gerät | Gerät Methoden-Nr. S | | - |
|---------|-------|----------|----------------------|---|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP21.1 | 2 | Al |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μ l, Varipette 100-1000 μ l, Varipette 500-5000 μ l sowie 250 μ l, 500 μ l und

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 5 g/l Al

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

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S25.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S25.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | |
|------------------|--------------|--|
| Blank | 0,0 mg/l Al | |
| AKE 1 | 20,0 mg/l Al | |
| AKE 2 | 10,0 mg/l Al | |
| AKE 3 | 5,0 mg/l Al | |
| AKE 4 | 50,0 mg/l Al | |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K5 | 20,0 mg/l Al |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP21.1 | 3 |

| Methode: | AKE1.1 | | AKE1.1 | |
|--------------------|---------------------------|----|---------------------------|----|
| <u>Methode.</u> | AKEG1.1 | | AKEG1.1 | |
| | | | | |
| | AKH3.1 | | AKH3.1 | |
| Element: | Al | | Al | |
| Wellenlänge: | 396.152 | | 308.215 | |
| Messbereich[mg/l]: | BG - 20 | | 20 - OMG | |
| Standards: | Blank | | Blank | |
| | AKE 1 | | AKE 1 | |
| | | | AKE 2 | |
| | | | AKE 3 | |
| | | | AKE 4 | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: | 21 | Fensterweite: | 15 |
| | Pixelbreite: | 2 | Pixelbreite: | 2 |
| | Pixelhöhe: | 2 | Pixelhöhe: | 2 |
| | Untergrund- Korrektur: | | Untergrund- Korrektur: | |
| | Pos. links: | 4 | Pos. links: | 3 |
| | Pixelanzahl: | 2 | Pixelanzahl: | 1 |
| | Pos. rechts: | 17 | Pos. rechts: | 14 |
| | Pixelanzahl: | 2 | Pixelanzahl: | 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden mit der jeweils verwendeten Perkolationslösung in 250 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S25.1 zusammengestellt.

AKEG-Perkolate werden mit $180 \,\mu l$ 65 % iger HNO₃ p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolationslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 % iger HNO₃ p.a. auf $100 \,\mathrm{ml}$).

AKH-Perkolate werden vor dem Messen 1:2 verdünnt. Die Standards werden mit 1:2 verdünnter Perkolationslösung angesetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | - |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP21.1 | 4 | ΑI |

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 |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards Harste 30-50, BZE-THUE Solling 0-10, |
| | | Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte |
| | | Abweichung 10 % - 15 % |

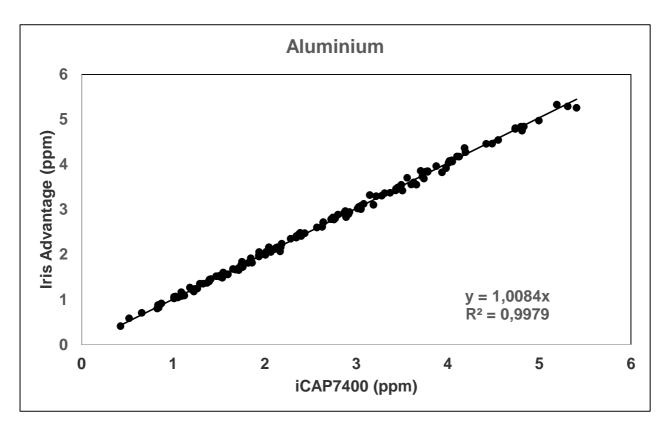
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Anhang Nr. | 1 | für | Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP21.1 | ΑI |
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|----|
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|----|

Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode AlAlgesICP10.1 und der hier beschriebenen Methode an den Bodenserien 2013B057 und 2013B059 (140 Proben):



Anhang Nr. 1 für Al Alges ICP(sim) AlAlgesICP21.1 Al

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP22.1 | 1 | Al |

Datum:

01.08.2014

Elementbestimmungsmethode:

ALUMINIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|--------|--------|-----|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 | 0,0011 | 0,0037 | 300 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
|---------|--|
| Humus | OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|--|
| HFA | D1.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;2; (167.079 nm) D;4;1;2;-1;-1;0; (308.215 nm), D;4;1;2;-1;-1;4; (237,312 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:

Das Element Eisen stört bei der Linie Al 167.079 durch Linienüberlagerung nur bei sehr hohen Konzentration. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und | Weinheim, 2002 |
| Standardzusammen- | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| setzung | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| Kurzanleitung ICP5.1 | Weinheim, 1987 |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | _ |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP22.1 | 2 | Al |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l Al

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

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|----------|----------------|-------|---|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP22.1 | 3 | Α |

| | <u>Standards</u> | | | | |
|------|------------------|--|--|--|--|
| KW 0 | 0,0 mg/l Al | | | | |
| KW 1 | 10,0 mg/l Al | | | | |
| KW 2 | 20,0 mg/l Al | | | | |
| KW 3 | 50,0 mg/l Al | | | | |
| KW 4 | 100,0 mg/l Al | | | | |
| KW 5 | 200,0 mg/l Al | | | | |
| KW 6 | 300,0 mg/l Al | | | | |
| KW 7 | 5,0 mg/l Al | | | | |
| KW 8 | 1,0 mg/l Al | | | | |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 10,0 mg/l Al |

| Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | OAKWEG2.1Boden | OAKWEG2.1Boden | OAKWEG2.1Boden |
| | OAKWEG2.2Boden | OAKWEG2.2Boden | OAKWEG2.2Boden |
| | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden |
| | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus |
| | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus |
| | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus |
| Element: | Al | Al | Al |
| Wellenlänge: | 167.079 | 308.215 | 237.312 |
| | | | |
| Messbereich | BG – 1 | 1 - 50 | 50 - OMG |
| [mg/l]: | | | |
| Standards: | Blank | KW 1 | KW 2 |
| | KW 8 | KW 2 | KW 3 |
| | | KW 3 | KW 4 |
| | | KW 7 | KW 5 |
| | | KW 8 | KW 6 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 18 |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 5 | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 3 |
| | | | |
| | <u>Untergrund-</u> | <u>Untergrund-</u> | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: 2 | Pos. links: 5 | Pos. links: 2 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 20 | Pos. rechts: 20 | Pos. rechts: 18 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 1 |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit $_2$ O bidemin. aufgefüllt.

| _ | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | _ |
|---|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| | Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP22.1 | 4 | Al |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

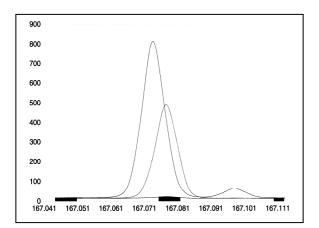
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Anhang Nr. | 1 | für | Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP22.1 |
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|

Linienstörungen und ihre Korrektur:

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



Ein Interelementkorrekturfaktor ist für die untersuchten Proben nicht nötig, da Al und Fe immer im ähnlichen Konzentrationsbereich liegen.

Anhang Nr. 1 für Al Alges ICP(sim) AlAlgesICP22.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | . 1 |
|---------|-------|----------|----------------|-------|------------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP23.1 | 1 | Al |

Datum:

01.03.2015

Elementbestimmungsmethode:

ALUMINIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|------|-----|
| EXTOX1.1 | 0,003 | 0,01 | 100 |

geeignet für:

| Boden | EXTOX1.1 |
|---------|----------|
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|---|
| HFA | D1.1.5.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1 (396.152 nm), D;4;1;2;-1;-1;4; (237.312 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S27.1: Geräteparameter und Standardzusammen- | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| setzung Kurzanleitung ICP5.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | _ |
|---------|-------|----------|----------------|-------|----|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP23.1 | 2 | ΑI |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Ammoniumoxalat: (NH₄)₂C₂O_{4*}H₂O

Oxalsäure: H₂C₂O_{4*}H₂O

Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Al: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) \Rightarrow 10 g/l Al

Fe: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S27.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Al auch Fe enthalten (siehe Sammelanhang S27.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| Ox 0 | 0,0 mg/l Al |
| Ox 1 | 100,0 mg/l Al |
| Ox 2 | 50,0 mg/l Al |
| Ox 3 | 20,0 mg/l Al |
| Ox 4 | 5,0 mg/l Al |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K5 | 20,0 mg/l Al |

Form

Alges

Element

Al

| Methode: | EXTOX1.1Boden | EXTOX1.1Boden | |
|--------------|--------------------|--------------------|--|
| Element: | Al | Al | |
| Wellenlänge: | 396.152 | 237.312 | |
| | | | |
| Messbereich | BG – 20 | 20 - OMG | |
| [mg/l]: | | | |
| Standards: | Ox 0 | Ox 0 | |
| | Ox 3 | Ox 1 | |
| | Ox 4 | Ox 2 | |
| | | Ox 3 | |
| | | Ox 4 | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 | |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | |
| | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 2 | |
| | | | |
| | <u>Untergrund-</u> | <u>Untergrund-</u> | |
| | Korrektur: | Korrektur: | |
| | Pos. links: 1 | Pos. links: 5 | |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | |
| | Pos. rechts: 18 | Pos. rechts: 20 | |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | |

Gerät

ICP(sim)

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 20 ml der für die Perkolation verwendeten Oxalat-Lösung in 100 ml Glaskolben gegeben, mit 3 ml 65 %iger HNO_3 p.a. versetzt und anschließend mit H_2O bidemin. aufgefüllt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S27.1 zusammengestellt. Alle Proben werden vor dem Messen 1:5 verdünnt und mit 180 μ l HNO $_3$ p.a pro 6 ml verdünnter Probe versetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | - 1 |
|---------|-------|----------|----------------|-------|------------|
| Al | Alges | ICP(sim) | AlAlgesICP23.1 | 4 | Al |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung | | |
|----------------------|----------|---|--|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K5; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und | | |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte | | |
| | | Abweichung 5 % | | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | | |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards BZE-RLP und BioSoil; erlaubte | | |
| | | Abweichung 10 %. | | |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Al-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK37 | TITRATOR | ALK37TIT3.1 | - | 1 | Alk |

1.03.2013

Datum:

Elementbestimmungsmethode:

ALKALINITÄT PH 3.7

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

| Norm | |
|----------|---|
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: 82;-3;-3; Elementbestimmungsmethode: D;10;2;2;9;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5,

4.3, 4.0, und 3.7. Die H⁺- Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 3.7 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen. Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

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

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--------------------------------------|--|
| Anhang 1: Methodenparameter | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure- |
| Kurzanleitung TIT5.1 | Base-Status eines episodisch sauren Fliess- |
| | gewässers im Schwarzwald. Freiburger Geogra- |
| | phische Hefte 51, 1997 |
| Deutsche Einheitsverfahren zur W | |
| | wasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 |
| | Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff |
| Standard Methods for the Examination | |
| | and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK37 | TITRATOR | ALK37TIT3.1 | - | 2 | Alk |

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

pH-Meter: 888 Titrando, kombinierte pH Elektrode LL Aquatrode plus mit integriertem Pt1000

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma, Fa. Metrohm

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

Chemikalien:

Eichpufferlösungen

pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen

pH 4.00 Merck 1.09435, 7.00 Merck 1.09439 Fertiglösung 11 Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

auffüllen.

II 0.05 M Na₂CO₃ 2,65 g Na₂CO₃ wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H₂O

demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na₂CO₃ 2 ml von Lösung II mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltb | Bemerkungen | |
|----------|------------|----------------|---|
| | offen | Geschlossen | |
| | (am Gerät) | im Kühlschrank | |
| I | 1 Woche | 2 Monate | / |
| II | 1 Tag | 8 Wochen | / |
| III | 1 Tag | / | / |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK37 | TITRATOR | ALK37TIT3.1 | • | 3 | Alk |

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | | | | |
|----------------------|---------|--|--|--|
| Puffer | PH 7,00 | | | |
| Puffer PH 4,01 | | | | |

| ALK40 | ALK43 | ALK45 |
|-------|-------|-------|
| 7,00 | 7,00 | 7,00 |
| 4,01 | 4,01 | 4,01 |

| Kontrollstandards: | | | |
|--------------------|--------|--|--|
| Puffer | PH 4,0 | | |
| Puffer | PH 7,0 | | |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT5.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-------------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymetriepotential/Nullpunkt und Steilheit |
| | | /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung |
| | | kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt |
| | | 5,8-7,5 |
| Bilanz NFV | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Bilanz NFV mit ALK | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4.0, 7.0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 |
| | | nach der Eichung und am Ende der Messungen, |
| | | erlaubte Abweichung +/- 0.02 s.o., bei höherer |
| | | Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die |
| | | Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei |
| | | Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze |
| | | +/- 0.02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis |
| | | zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. |
| | | Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der |
| | | Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben |
| | | messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M |
| | | HCl sollte der Säureverbrauch 4.0 ± 0.1 ml betragen, |
| | | bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. |
| | | müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungsund Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet und ins LIMS-System übertragen. Anhang Nr. 1 für ALK ALK37 TITRATOR ALK37TIT3.1 Alk

Methodenparameter Titrator

| Methodenparamete Methode: Min. Bürettengeschv Maximalvolumen: Richtung: | Alkalinität | Max. Bürettengeschw.: keine Vordosierung Autoskalierung | 10,0% |
|---|--|---|--|
| Anzahl EPs: Probemenge in: | 4 Volumen | Ergebniseinheit: Ergebnis als: | ml Sum. |
| Endpunkt 1: Wartezeit 1: | 4,50 pH 10 Sekunden | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Endpunkt 2: Wartezeit 2: | 4,30 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Endpunkt 3: Wartezeit 3: | 4,00 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Endpunkt 4: Wartezeit 4: | 3,70 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Faktor 1: Ergebnisname 1: | 1,0000 pH 4,50 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 1: | 100,000 ml |
| Faktor 2: Ergebnisname 2: | 1,0000 pH 4,30 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 2: | 100,000 ml |
| Faktor 3: Ergebnisname 3: | 1,0000 pH 4,00 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 3: | 100,000 ml |
| Faktor 4: Ergebnisname 4: Titrant Konzentration: | 1,0000 pH 3,70 Salzsäure 0,0100 mol/l | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 4: Letzte Standardisierung: Benutzer: Methode: (Manuell ein | 100,000 ml 16.4.2018 Supervisor gegeben) |
| Elektrode Temperatur: Nullpunkt: Empfindlichkeit: | LL Aquatrode plus Pt1000 25 °C 7,00 +/- 0,25 | letzte Kalibrierung: Benutzer: Puffer 1: Puffer 2: | 16.4.2018 Supervisor 7,010 pH 4,000 pH |
| Reagenzzugabe: | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| Blank: Rührgeschwindigkei | t am Rührer selbst: 6 | Blankvolumen: | 0,0000 ml |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK40 | TITRATOR | ALK40TIT3.1 | - | 1 | Alk |

1.03.2013

Datum:

Elementbestimmungsmethode:

ALKALINITÄT PH 4.0

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

| Norm | |
|----------|---|
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: 82;-3;-3; Elementbestimmungsmethode: D;10;2;2;9;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5,

4.3, 4.0, und 3.7. Die H⁺- Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 4.0 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen. Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

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

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> | | | |
|-----------------------------|---|--|--|--|
| Anhang 1: Methodenparameter | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure- | | | |
| Kurzanleitung TIT5.1 | Base-Status eines episodisch sauren Fliess- | | | |
| | gewässers im Schwarzwald. Freiburger Geogra- | | | |
| | phische Hefte 51, 1997 | | | |
| | Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Ab- | | | |
| | wasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 | | | |
| | Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff | | | |
| | Standard Methods for the Examination of Water | | | |
| | and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff | | | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK40 | TITRATOR | ALK40TIT3.1 | - | 2 | Alk |

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

pH-Meter: 888 Titrando, kombinierte pH Elektrode LL Aquatrode plus mit integriertem Pt1000

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma, Fa. Metrohm

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

Chemikalien:

Eichpufferlösungen

pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen

pH 4.00 Merck 1.09435, 7.00 Merck 1.09439 Fertiglösung 1 l Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

auffüllen.

II 0.05 M Na₂CO₃ 2,65 g Na₂CO₃ wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H₂O

demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na₂CO₃ 2 ml von Lösung II mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------|-------------|----------------|-------------|
| | offen | Geschlossen | |
| | (am Gerät) | im Kühlschrank | |
| I | 1 Woche | 2 Monate | / |
| II | 1 Tag | 8 Wochen | / |
| III | 1 Tag | / | / |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK40 | TITRATOR | ALK40TIT3.1 | - | 3 | Alk |

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

$\underline{Mehrelement bestimmung:}$

| <u>Eichstandards</u> | | | |
|----------------------|---------|--|--|
| Puffer | PH 7,00 | | |
| Puffer | PH 4,01 | | |

| ALK45 | |
|--------------|--|
| 7,00 4,01 | |
| | |

| Kont | rollstandards: |
|--------|----------------|
| Puffer | PH 4,0 |
| Puffer | PH 7,0 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT5.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-------------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5 |
| Bilanz NFV | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Bilanz NFV mit ALK | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4.0, 7.0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und am Ende der Messungen, erlaubte Abweichung +/- 0.02 s.o., bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0.02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen, bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungsund Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet und ins LIMS-System übertragen. Anhang Nr. 1 für ALK ALK37 TITRATOR ALK40TIT3.1 Alk

Methodenparameter Titrator

| Methodenparamete Methode: Min. Bürettengeschv Maximalvolumen: Richtung: | Alkalinität | Max. Bürettengeschw.: keine Vordosierung Autoskalierung | 10,0% |
|---|--|---|---|
| Anzahl EPs: Probemenge in: | 4 Volumen | Ergebniseinheit: Ergebnis als: | ml Sum. |
| Endpunkt 1: Wartezeit 1: | 4,50 pH 10 Sekunden | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Endpunkt 2: Wartezeit 2: | 4,30 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Endpunkt 3: Wartezeit 3: | 4,00 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Endpunkt 4: Wartezeit 4: | 3,70 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Faktor 1: Ergebnisname 1: | 1,0000 pH 4,50 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 1: | 100,000 ml |
| Faktor 2: Ergebnisname 2: | 1,0000 pH 4,30 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 2: | 100,000 ml |
| Faktor 3: Ergebnisname 3: | 1,0000 pH 4,00 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 3: | 100,000 ml |
| Faktor 4: Ergebnisname 4: Titrant Konzentration: | 1,0000 pH 3,70 Salzsäure 0,0100 mol/l | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 4: Letzte Standardisierung: Benutzer: Methode: (Manuell eir | 100,000 ml 16.4.2018 Supervisor agegeben) |
| Elektrode Temperatur: Nullpunkt: Empfindlichkeit: | LL Aquatrode plus Pt1000 25 °C 7,00 +/- 0,25 | letzte Kalibrierung: Benutzer: Puffer 1: Puffer 2: | 16.4.2018 Supervisor 7,010 pH 4,000 pH |
| Reagenzzugabe: | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| Blank: Rührgeschwindigkei | t am Rührer selbst: 6 | Blankvolumen: | 0,0000 ml |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK43 | TITRATOR | ALK43TIT3.1 | - | 1 | Alk |

1.03.2013

Datum:

Elementbestimmungsmethode:

ALKALINITÄT PH 4.3

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

| Norm | |
|----------|---|
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: 82;-3;-3; Elementbestimmungsmethode: D;10;2;2;9;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5,

4.3, 4.0, und 3.7. Die H⁺- Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 4.3 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen. Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

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

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|-----------------------------|---|
| Anhang 1: Methodenparameter | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure- |
| Kurzanleitung TIT5.1 | Base-Status eines episodisch sauren Fliess- |
| | gewässers im Schwarzwald. Freiburger Geogra- |
| | phische Hefte 51, 1997 |
| | Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Ab- |
| | wasser-, u. Schlammuntersuchung, 2000, H7 |
| | Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125ff |
| | Standard Methods for the Examination of Water |
| | and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK43 | TITRATOR | ALK43TIT3.1 | - | 2 | Alk |

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

pH-Meter: 888 Titrando, kombinierte pH Elektrode LL Aquatrode plus mit integriertem Pt1000

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma, Fa. Metrohm

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

Chemikalien:

Eichpufferlösungen

pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen

pH 4.00 Merck 1.09435, 7.00 Merck 1.09439 Fertiglösung 11 Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

auffüllen.

II 0.05 M Na₂CO₃ 2,65 g Na₂CO₃ wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H₂O

demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na₂CO₃ 2 ml von Lösung II mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltb | Bemerkungen | |
|----------|------------|----------------|---|
| | offen | Geschlossen | |
| | (am Gerät) | im Kühlschrank | |
| I | 1 Woche | 2 Monate | / |
| II | 1 Tag | 8 Wochen | / |
| III | 1 Tag | / | / |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK43 | TITRATOR | ALK43TIT3.1 | - | 3 | Alk |

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | | |
|----------------------|---------|--|
| Puffer | PH 7,00 | |
| Puffer | PH 4,01 | |

| ALK40 | ALK43 | ALK45 |
|-------|-------|-------|
| 7,00 | 7,00 | 7,00 |
| 4,01 | 4,01 | 4,01 |

| Kontrollstandards: | | |
|--------------------|--------|--|
| Puffer | PH 4,0 | |
| Puffer | PH 7,0 | |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT5.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-------------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymetriepotential/Nullpunkt und Steilheit |
| | | /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung |
| | | kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt |
| | | 5,8-7,5 |
| Bilanz NFV | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Bilanz NFV mit ALK | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4.0, 7.0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 |
| | | nach der Eichung und am Ende der Messungen, |
| | | erlaubte Abweichung +/- 0.02 s.o., bei höherer |
| | | Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die |
| | | Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei |
| | | Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze |
| | | +/- 0.02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis |
| | | zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. |
| | | Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der |
| | | Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben |
| | | messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M |
| | | HCl sollte der Säureverbrauch 4.0 ± 0.1 ml betragen, |
| | | bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. |
| | | müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungsund Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet und ins LIMS-System übertragen. Anhang Nr. 1 für ALK ALK37 TITRATOR ALK43TIT3.1 Alk

Methodenparameter Titrator

| Methodenparamete Methode: Min. Bürettengeschv Maximalvolumen: Richtung: | Alkalinität | Max. Bürettengeschw.: keine Vordosierung Autoskalierung | 10,0% |
|---|--|---|--|
| Anzahl EPs: Probemenge in: | 4 Volumen | Ergebniseinheit: Ergebnis als: | ml Sum. |
| Endpunkt 1: Wartezeit 1: | 4,50 pH 10 Sekunden | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Endpunkt 2: Wartezeit 2: | 4,30 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Endpunkt 3: Wartezeit 3: | 4,00 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Endpunkt 4: Wartezeit 4: | 3,70 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Faktor 1: Ergebnisname 1: | 1,0000 pH 4,50 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 1: | 100,000 ml |
| Faktor 2: Ergebnisname 2: | 1,0000 pH 4,30 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 2: | 100,000 ml |
| Faktor 3: Ergebnisname 3: | 1,0000 pH 4,00 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 3: | 100,000 ml |
| Faktor 4: Ergebnisname 4: Titrant Konzentration: | 1,0000 pH 3,70 Salzsäure 0,0100 mol/l | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 4: Letzte Standardisierung: Benutzer: Methode: (Manuell ein | 100,000 ml 16.4.2018 Supervisor gegeben) |
| Elektrode Temperatur: Nullpunkt: Empfindlichkeit: | LL Aquatrode plus Pt1000 25 °C 7,00 +/- 0,25 | letzte Kalibrierung: Benutzer: Puffer 1: Puffer 2: | 16.4.2018 Supervisor 7,010 pH 4,000 pH |
| Reagenzzugabe: | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| Blank: Rührgeschwindigkei | t am Rührer selbst: 6 | Blankvolumen: | 0,0000 ml |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | ALK45TIT3.1 | - | 1 | Alk |

1.03.2013

Datum:

Elementbestimmungsmethode:

ALKALINITÄT PH 4.5

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

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

Methodenverweise:

| Norm | |
|----------|---|
| HFA | C2.1.3 und D76.1.4.1-3 |
| HFA-Code | Untersuchungsmethode: 82;-3;-3; Elementbestimmungsmethode: D;10;2;2;9;6;3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5,

4.3, 4.0, und 3.7. Die H⁺- Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

In dieser Methode wird die Titration der Probe zum Endpunkt pH 4.5 beschrieben. Der Säureverbrauch bis zu diesem pH-Wert wird in die Berechnung der Alkalinität nach Gran einbezogen. Die Säurekapazität oder Alkalinität ist bei 1/3 aller Proben (natürliche Wässer) ausschließlich durch die Kohlensäurespezies bestimmt:

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

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Methodenparameter | Meesenburg, H. Untersuchungen zum Säure- |
| Kurzanleitung TIT5.1 | Base-Status eines episodisch sauren Fliess- |
| | gewässers im Schwarzwald. Freiburger Geogra- |
| | phische Hefte 51, 1997 |
| | Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Ab- |
| wasser-, u. Schlammuntersuchung, 2 | |
| Höll k.: Wasser, 7. Aufl., 1986, S. 125 | |
| | Standard Methods for the Examination of Water |
| | and Wastewater, 16.Ed., 1985, S. 269ff |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | ALK45TIT3.1 | - | 2 | Alk |

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

pH-Meter: 888 Titrando, kombinierte pH Elektrode LL Aquatrode plus mit integriertem Pt1000

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma, Fa. Metrohm

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

Chemikalien:

Eichpufferlösungen

pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen

pH 4.00 Merck 1.09435, 7.00 Merck 1.09439 Fertiglösung 1 l Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

auffüllen.

II 0.05 M Na₂CO₃ 2,65 g Na₂CO₃ wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H₂O

demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na₂CO₃ 2 ml von Lösung II mit H₂O demin. auf 100 ml auffüllen

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

| Reagenz: | Haltbarkeit | | Bemerkungen |
|----------|-------------|----------------|-------------|
| | offen | Geschlossen | |
| | (am Gerät) | im Kühlschrank | |
| I | 1 Woche | 2 Monate | / |
| II | 1 Tag | 8 Wochen | / |
| III | 1 Tag | / | / |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|----------|--------------|-----------|-------|-----|
| Alk | ALK45 | TITRATOR | ALK45TIT3.1 | • | 3 | Alk |

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

| ALK40 | ALK43 | ALK45 |
|-------|-------|-------|
| 7,00 | 7,00 | 7,00 |

4,01 | 4,01 | 4,01 |

Mehrelementbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | | |
|----------------------|---------|--|
| Puffer | PH 7,00 | |
| Puffer | PH 4,01 | |

| Kontrollstandards: | | |
|--------------------|--------|--|
| Puffer | PH 4,0 | |
| Puffer | PH 7,0 | |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT5.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-------------------------|----------|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Asymetriepotential/Nullpunkt und Steilheit |
| | | /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung |
| | | kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt |
| DU MENT | OTD 2.1 | 5,8-7,5 |
| Bilanz NFV | QIB2.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Bilanz NFV mit ALK | QIBEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | s. Methodenbeschreibung |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4.0, 7.0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 |
| | | nach der Eichung und am Ende der Messungen, |
| | | erlaubte Abweichung +/- 0.02 s.o., bei höherer |
| | | Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die |
| | | Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei |
| | | Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze |
| | | +/- 0.02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis |
| | | zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. |
| | | Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der |
| | | Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben |
| | | messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M |
| | | HCl sollte der Säureverbrauch 4.0 ± 0.1 ml betragen, |
| | | bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. |
| | | müssen die Messungen der Proben wiederholt werden. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungsund Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet und ins LIMS-System übertragen. Anhang Nr. 1 für ALK ALK37 TITRATOR ALK45TIT3.1 Alk

Methodenparameter Titrator

| Methodenparamete Methode: Min. Bürettengeschv Maximalvolumen: Richtung: | Alkalinität | Max. Bürettengeschw.: keine Vordosierung Autoskalierung | 10,0% |
|---|--|---|---|
| Anzahl EPs: Probemenge in: | 4 Volumen | Ergebniseinheit: Ergebnis als: | ml Sum. |
| Endpunkt 1: Wartezeit 1: | 4,50 pH 10 Sekunden | Proportionalbande 1: | 1,000 pH |
| Endpunkt 2: Wartezeit 2: | 4,30 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 2: | 0,500 pH |
| Endpunkt 3: Wartezeit 3: | 4,00 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 3: | 0,500 pH |
| Endpunkt 4: Wartezeit 4: | 3,70 pH 5 Sekunden | Proportionalbande 4: | 0,5000 pH |
| Faktor 1: Ergebnisname 1: | 1,0000 pH 4,50 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 1: | 100,000 ml |
| Faktor 2: Ergebnisname 2: | 1,0000 pH 4,30 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 2: | 100,000 ml |
| Faktor 3: Ergebnisname 3: | 1,0000 pH 4,00 | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 3: | 100,000 ml |
| Faktor 4: Ergebnisname 4: Titrant Konzentration: | 1,0000 pH 3,70 Salzsäure 0,0100 mol/l | Molekulargewicht: Ergebniseinheit 4: Letzte Standardisierung: Benutzer: Methode: (Manuell ein | 100,000 ml 16.4.2018 Supervisor (gegeben) |
| Elektrode Temperatur: Nullpunkt: Empfindlichkeit: | LL Aquatrode plus Pt1000 25 °C 7,00 +/- 0,25 | letzte Kalibrierung: Benutzer: Puffer 1: Puffer 2: | 16.4.2018 Supervisor 7,010 pH 4,000 pH |
| Reagenzzugabe: | (keine) | Rührzeit | 10 sec |
| Blank: Rührgeschwindigkei | t am Rührer selbst: 6 | Blankvolumen: | 0,0000 ml |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP19.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2019 **Ba**

BARIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|--------|--------|-----|
| OAKW2.1, OAKWE3.1 | 0,0002 | 0,0006 | 6 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 |
|---------|--------------------|
| Humus | OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|------------------------------------|
| HFA | D4.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;1;-1;1 (455.403 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 auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Plasmabetrachtung erfolgt radial. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird für den Konzentrationsbereich bis 20 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Zur Vermeidung von Driften, zur Verbesserung der Präzision der Messung, sowie zur Eliminierung von Störungen bei der Zerstäubung der Proben durch unterschiedliche Viskosität, unterschiedliche Salz- und Säurekonzentrationen sowie durch Plasmaladungseffekte, wird bei der Messung ein Interner Standards verwendet.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled |
| Kurzanleitung ICP6.1 | Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)

Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21

Positionen für Schwermetalle

PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)

Rechner mit Software OTEGRA

5000 ml Varipette, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard

Dilutor der Fa. Hamilton

Chemikalien:

Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

Lösungen:

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

Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml

65 %. HNO3 p.a. versetzt und mit H2O demin. bis zur Eichmarke

aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Im folgenden wird nur die Herstellung der Ba-Standardlösungen beschrieben. Die Zugaben aller anderen Elemente, die sich auch in den beschriebenen Lösungen befinden, werden im Sammelanhang S33.1 beschrieben

Standardlösung KW 2: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1 ml des 1 g/l Ba enthaltenden

Ba

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP19.2 | 3 |

ICP-Standards, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente Ba gegeben (siehe Sammelanhang S33.1),), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO3 p.a. versetzt und mit H2O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 μg/l Cd, 200 μg/l Co, Cr, Cu und Ni, 800 μg/l Zn, 2000 μg/l Pb, 1 mg/l K, 2 mg/l Mg, 4 mg/l Ba, 10 mg/l Mn, Na und P, 20 mg/l Al und Fe, 50 mg/l Ca.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ba auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S33.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | |
|------------------|-------------|--|
| Blank | 0,0 mg/l Ba | |
| KW 1 | 0,0 mg/l Ba | |
| KW 2 | 4,0 mg/l Ba | |
| KW 3 | 0,0 mg/l Ba | |
| KW 4 | 0,0 mg/l Ba | |
| KW 5 | 0,0 mg/l Ba | |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 0,0 mg/l Ba |

| - | |
|--------------|--------------------|
| Methode: | OAKW2.1Boden |
| | OAKW2.1Humus |
| | OAKWEG3.1Boden |
| Element: | Ba |
| Wellenlänge: | 455.403 |
| Plasma- | radial |
| beobachtung: | |
| Messbereich | BG – OMG |
| [mg/l]: | |
| Standards: | Blank |
| | KW 2 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 2 |
| | |
| | Untergrund- |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: fixed |
| | Pos. rechts: fixed |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP19.2 | 4 |

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO3 p.a. in einen 250 ml PFA- **Ba** Kolben gegeben und mit H2O bidemin. aufgefüllt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP6.1 beschrieben. Die Geräteparameter sind im Sammelanhang S33.1 zusammengestellt. Für die Bestimmung der Hauptelemente werden alle Proben mit dem Dilutor in PP-Röhrchen, (12 ml, Fa. Greiner Bio-One) 1:5 vorverdünnt. Proben die mit der Untersuchungsmethode OAKWEG3.1 aufgeschlossen wurden, werden mit dem Dilutor 1:10 vorverdünnt. Für der Bestimmung von Schwermetallen 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 | K24; 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 |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, |
| | | erlaubte Abweichung 10 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ba-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP21.1 | 1 |

lementbestimmungsmethode:

01.05.2014 **Ba** Datum:

BARIUM

| Untersuchungsmethode NG BG | | | | |
|----------------------------|--------|------|-------|-----|
| AKT2.1 | | 0,03 | 0,100 | 100 |
| geeignet für | | | | |
| Boden | AKT2.1 | | | |
| Humus | | • | • | |

Methodenverweise:

Pflanze Wasser

| Norm | n Anlehnung an DIN EN ISO 11885 | | |
|----------|---------------------------------|--|--|
| HFA | D4.1.5.2 | | |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;7 | | |

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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Geräteparameter Kurzanleitung ICP5.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP21.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac Rechner mit Software iTeva Dilutor der Fa. Hamilton Varipette 100-1000 μ l, 50 ml Messzylinder 250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ba: Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 5 g/l Ba

Standardlösungen:

Standardlösung Ba 20: In einen 250 ml-Glaskolben werden 1 ml der Ba-Stammlösung und 25 ml

der für die Perkolation verwendeten 0,1 molaren MgCl₂-Lösung gegeben.

Der Kolben wird mit H₂O bidemin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

=>20 mg/l Ba

Standardlösung Ba 50: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml der Ba-Stammlösung und 25

ml der für die Perkolation verwendeten 0,1 molaren MgCl₂-Lösung gegeben. Der Kolben wird mit H₂O bidemin. bis zur Eichmarke

aufgefüllt.

=>50 mg/l Ba

Standardlösung Ba 100: In einen 250 ml-Glaskolben werden 5 ml der Ba-Stammlösung und 25 ml

der für die Perkolation verwendeten 0,1 molaren MgCl₂-Lösung gegeben.

Der Kolben wird mit H₂O bidemin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

=> 100 mg/l Ba

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP21.1 | 3 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|--------|------------------|
| Ba 0 | 0,0 mg/l Ba |
| Ba 20 | 20,0 mg/l Ba |
| Ba 50 | 50,0 mg/l Ba |
| Ba 100 | 100,0 mg/l Ba |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K6 | 40,0 mg/l Ba |

| Methode: | AKT2.1 |
|--------------------|------------------|
| Element: | Ba |
| Wellenlänge: | 234.758 |
| Messbereich[mg/l]: | BG – OMG |
| Standards: | Ba 0 |
| | Ba 20 |
| | Ba 50 |
| | Ba 100 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 19 |
| | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 2 |
| | |
| | Untergrund- |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 1 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 18 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden mit der 1:10 verdünnten 0,1 molaren MgCl₂-Lösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S25.1 zusammengestellt.

Alle Proben werden vor dem Messen 1:10 verdünnt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP21.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

Ba

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|------------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K6; Messung nach der Eichung, alle 24 |
| | | Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 % |
| **** 1 1 1 | 07777.61.0 | E |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standard BZE-THUE; erlaubte Abweichung 10 % |
| | | - 15 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ba-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Ba Bages ICP(sim) BaBagesICP21.1

Datum:

01. 05. 2014

Ba

Geräteparameter für ICP iCAP 7400 Radial (Thermo Fisher) für die Methoden AKT2.1Boden

ANALYSEN-VOREINSTELLUNGEN

Analysen-Voreinstellungen

4

#Mess.: 4
Verzögerungszeit: 0

0,0 Sekunden 75 Sekunden

Probenspülzeit: Analysenmodus

Normal

Analysenmodus Probenzufuhr Normai Zerstäuber

Quelle Proben: Analyse Maximale Niedrige

Niedriger WL-Bereich 5

15

Integrationszeit (Sek)
Kalibrationsmodus

Probeoptionen

Konzentration

atelli Eramo:

Hoher WL-Bereich:

Ja

Aufnahmeoptionen für Full Intelli-Frame:
Frames Max Integration

Max Integrationszeit (Sek):

30

WL-Bereich:

Vis

Auto-Inkrement der Probenamen:

Ja

Nutze Eingabe der Probenmasse:

Nein

L/min

Plasmaeinstellungen

Zerstäuberpumpe Spülpumprate (U/min): 70

Analysenpumprate (U/min): 70

Pumpenrelaxationszeit (Sek): 0
Pumpenschlauch-Typ: Tygon Orange/White

HF-Leistung: 1200 w

Zerstäubergasstrom: 0,50

Hilfsgas: 0,5 L/min

0

für

Ba Bages

ICP(sim)

REPORT SEQUENZAUTOMATION

Ba

Report Sequenzautomation

Initialisierungsaktionen

Operation Fehleraktionen

Kalibrieren Keine K6 Keine

Am Ende der 'Initialisierungsaktionen' Sequenz bei jedem QC-Fehler anhalten? Nein

Kontinuierliche Aktionen

Operation Fehleraktionen Frequenz

K6 Kalibrieren, Re-Check QC 18

Abschlußaktionen

Operation Fehleraktionen

Max Versuche Neumess, Interner Std.

K6 Keine

Am Ende der 'Abschlußaktionen' Daten bei jedem QC-Fehler ungültig erklären. Nein

Globale QC-Eigenschaften

Zahl mißlungener Linien für QC-Versagen: 1 Maximale QC/Std-Zugriffe je Probenposition: 8 Nur Linien mit QC-Fehler neumessen?: Ja Alarmton beim ersten QC-Fehler?: Nein Alarmton beim zweiten QC-Fehler?: Nein Extra Spülung vor dem QC-Check Ja Max Versuche Rekalibr.-Wiederh. 1 Max Versuche QC-Wiederh. 1 Max Versuche Kalibr.-Wiederh.

Spülaktionen

Spülzeit: 1 Sekunden

Anhang Nr. 1 für Ba Bages ICP(sim) BaBagesICP21.1

SUBARRAY ELEMENTREPORT

| Element, Wellenlänge und Ordnung | Cubarrau | Cubomov | Linterauchun | Untersuchun | l | Jntergrund - | Links | Unt | | echts |
|--|----------|---------|-----------------------|-------------------------|---|--------------|--------|-----|----------|------------|
| | | Höhe | Jubunuy : Ontoloudium | Untersuchun gsbreite | ? | Position | Breite | ? | Position | Breit e |
| Ba 234,758 {143} | 19 | 2 | 9/10 | 2 | M | 1 | 2 | M | 18 | 2 |

STANDARDS-ELEMENTREPORT

| Element, | | matture *4 - 2 10 / = (00000 * 7 4 0 000 \$50 000 | | Kalibratio | nsstand | dards | PARTICULAR CAN CARAC | |
|------------------|-------|---|-------|------------|---------|-------|----------------------|-------|
| Wellenlänge und | Blank | | Ba 20 | | Ba 50 | | Ba 100 | |
| Ordnung | ? | Konz. | ? | Konz. | ? | Konz. | ? | Konz. |
| Ba 234,758 {143} | N (|) | XI 2 | 20 | N: | 50 | X | 100 |

Ba

Anhang Nr. 1 für Ba Bages ICP(sim) BaBagesICP21.1

Ba

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

01.08.2014 **Ba** Datum:

BARIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|--------|--------|-----|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 | 0,0009 | 0,0028 | 6 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
|---------|--|
| Humus | OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammen- | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| setzung Kurzanleitung ICP5.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

Analysengeräte und Zubehör:

Ba

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ba auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

Ba

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP22.1 | 3 |

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| KW 0 | 0,0 mg/l Ba |
| KW 1 | 0,0 mg/l Ba |
| KW 2 | 4,0 mg/l Ba |
| KW 3 | 0,0 mg/l Ba |
| KW 4 | 0,0 mg/l Ba |
| KW 5 | 0,0 mg/l Ba |
| KW 6 | 0,0 mg/l Ba |
| KW 7 | 0,0 mg/l Ba |
| KW 8 | 0,0 mg/l Ba |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 0,0 mg/l Ba |

| | 7 |
|--------------|------------------|
| Methode: | OAKW2.1Boden |
| | OAKWEG2.1Boden |
| | OAKWEG2.2Boden |
| | OAKWEG3.1Boden |
| | OAKW1.1Humus |
| | OAKW1.2Humus |
| | OAKW2.1Humus |
| Element: | Ba |
| Wellenlänge: | 233.312 |
| | |
| Messbereich | BG – OMG |
| [mg/l]: | |
| Standards: | Blank |
| | KW 2 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| _ | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 5 |
| | |
| | Untergrund- |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 1 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 19 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit $\rm H_2O$ bidemin. aufgefüllt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ba | Bages | ICP(sim) | BaBagesICP22.1 | 4 |

<u>Durchführung:</u>

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 Durch | | Durchführung |
|----------------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | keine |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | keine |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ba-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Elementbestimmungsmethode:

KOHLENSTOFF anorganisch

UntersuchungsmethodeNGBGOMGANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.10,0620,205100

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch Zusatz von Säure (Phosphorsäure) in Kohlendioxid umgewandelt. Das Kohlendioxid wird durch den Trägergasstrom (synthetische Luft: 20 % Sauerstoff, 80 %Stickstoff) aus der Probe ausgetrieben. Die Kohlendioxidkonzentration wird durch Messung der IR-Absorption ermittelt.

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$$

 $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$

Die Probe wird in das mit Phosphorsäure gefüllte Reaktionsgefäß injiziert, aus dem das entstehende Kohlendioxid durch den Trägergasstrom ausgetrieben wird. Anschließend wird durch Temperaturabsenkung das Wasser entfernt, und Halogene im mit einem Cu-Gitter gefüllten Absorbergefäss gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle.

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

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

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|----------------------|--|
| Kurzanleitung TOC5.1 | Bedienungsanleitung für Formacs HT, Fa. Skalar, 2018 |

C

01.07.2017

Datum:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|--------|------------|---------------|-------|
| C | Canorg | TOC-Skalar | CCanorgTOC5.1 | 2 |

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator Formacs HT mit Probengeber, Fa. Skalar Probenteller mit 80 Positionen, Fa. Skalar Reagenzgläser 8 ml aus Glas

Chemikalien:

Halogenabsorber (Quarzwolle (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10080) Phosphorsäure (85 %) (p.a.) Quarzwolle (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10359) Synthetische Luft

Lösungen:

- 1. Konzentrierte Lösungen: -
- 2. Reagenzlösungen:

Phosphorsäure 4 %: 47 ml 85 %ige Phosphorsäure wird mit H₂O demin. auf 1000 ml aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

TIC-Stammlösung (Fa. Seraltec): 1000 mg/l C, Na₂CO₃/NaHCO₃ (stabilisiert)

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 6 Wochen geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards müssen täglich frisch angesetzt werden!

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

| 1. Standardreihe | Einspritzvol. |
|------------------|---------------|
| IC | [µl] |
| 1,0 mg/l C | 200 |
| 2,0 mg/l C | 200 |
| 3,0 mg/l C | 200 |
| 4,0 mg/l C | 200 |
| 5,0 mg/l C | 200 |
| 6,0 mg/l C | 200 |
| 7,0 mg/l C | 200 |
| 8,0 mg/l C | 200 |
| 9,0 mg/l C | 200 |
| 10,0 mg/l C | 200 |

| 2. Standardreihe | Einspritzvol. |
|------------------|---------------|
| IC | [µl] |
| 10,0 mg/l C | 200 |
| 20,0 mg/l C | 200 |
| 30,0 mg/l C | 200 |
| 40,0 mg/l C | 200 |
| 50,0 mg/l C | 200 |
| 60,0 mg/l C | 200 |
| 70,0 mg/l C | 200 |
| 80,0 mg/l C | 200 |
| 90,0 mg/l C | 200 |
| 100,0 mg/l C | 200 |

| <u>Kontrollstandards</u> | | | | |
|--------------------------|-------------|--|--|--|
| IC1 5,0 mg/l C | | | | |
| IC2 | 50,0 mg/l C | | | |

<u>Durchführung:</u> siehe Gerätekurzanleitung TOC5.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|--------|------------|---------------|-------|
| C | Canorg | TOC-Skalar | CCanorgTOC5.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

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

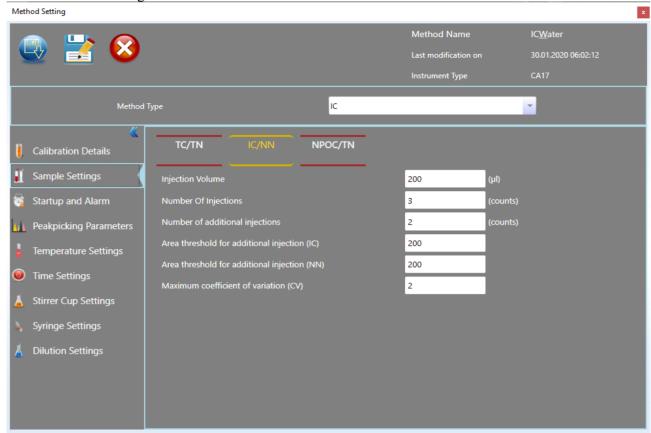
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung | |
|-----------------------------------|----------|--|--|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf opti- | |
| | | mal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter | |
| | | (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die | |
| | | Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrens- | |
| | | standardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardrei- | |
| | | he 1, ≤ 1% bei Standardreihe 2. Die Eichkurve sollte | |
| | | linear sein. | |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | Vor jedem Probenblock und nach jedem Probenblock | |
| | | von maximal 20 Proben werden ein IC1 und ein IC2- | |
| | | Standard gemessen. Die erlaubte Abweichung beträgt | |
| | | bei IC1 1 und bei IC2 5 %. Liegt der Messwert eines | |
| | | Standards außerhalb des erlaubten Bereichs, so wird | |
| | | die Messung aller Proben die sich zwischen dem | |
| | | falschen Standard und dem nächsten richtigen Standard | |
| | | befinden erneut gemessen. Es werden nur die Proben | |
| | | für die Nachmessung markiert deren Messwert im | |
| | | Gültigkeitsbereich des fehlerhaften Standards liegen. | |
| | | Dieser ist für IC1 0-10 mg/l C und für IC2 10-100 mg/l | |
| | | C. | |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Test zur | |
| | | Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein | |
| | | Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung | |
| | | vom Mittelwert berechnet, die maximal 2 % sein darf. | |
| | | Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 | |
| | | zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach | |
| | | Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und | |
| | | der Variationskoeffizient berechnet, der ≤2 % sein | |
| Windows along care again | OWM1 2 | sollte. | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung | |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung | |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU | Siehe Methodenbeschreibung | |
| | _ ` | | |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung | |

Auswertung/Datendokumentation:

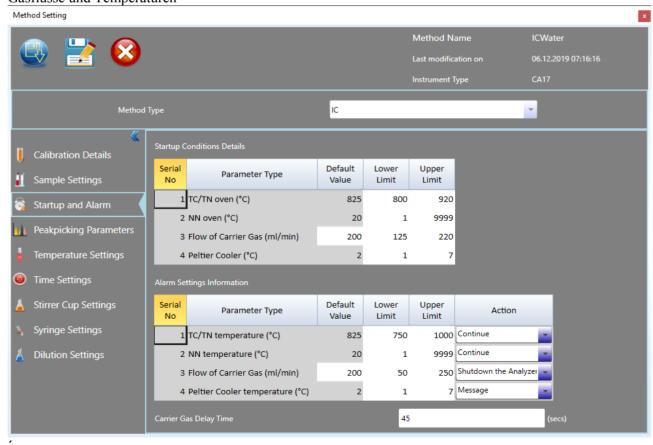
Die gemessenen IC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet.

Geräteeinstellungen:

Probenahmeeinstellungen

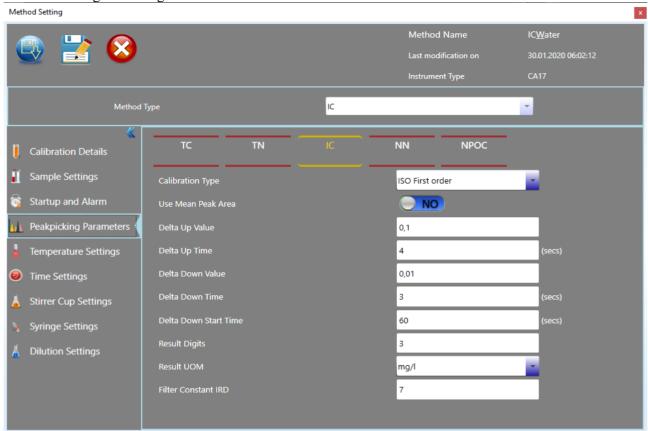


Gasflüsse und Temperaturen

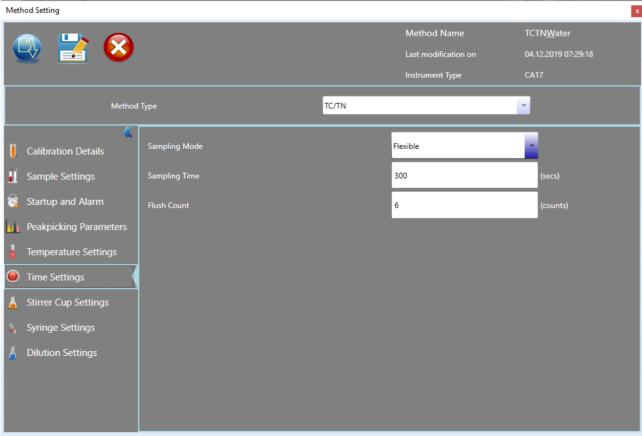


Anhang Nr. 1 für C Canorg TOC-Skalar CCanorgTOC5.1

Peakauswertungseintellungen

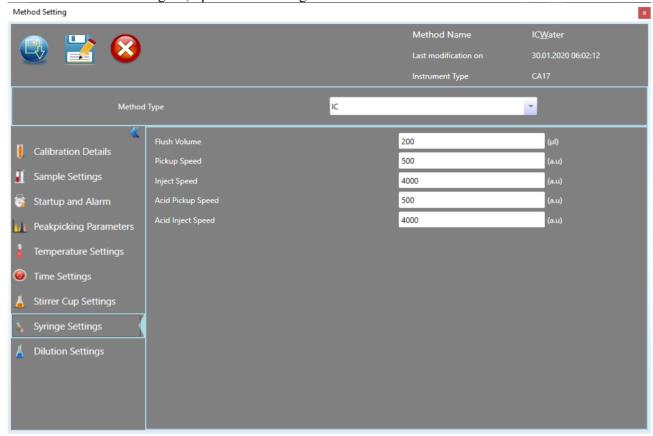


Zeiteinstellungen für die Probenaufnahme

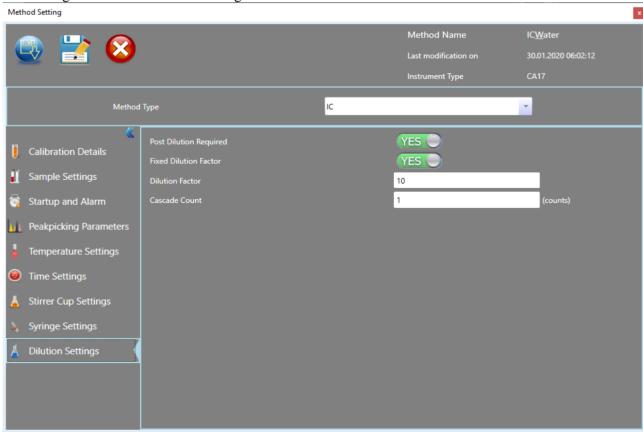


Anhang Nr. 1 für C Canorg TOC-Skalar CCanorgTOC5.1

Probenaufnahme und -abgabe, Spritzeneinstellungen



Einstellungen für die Probenverdünnung



Anhang Nr. 1 für C Canorg TOC-Skalar CCanorgTOC5.1

| _ | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---|---------|-----------------|-------|--------------|-----------|-------|
| Ī | C | CO ₂ | GC | CCO2GC2.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KOHLENDIOXID

Datum: 01.06.2015

| Untersuchungsmethode | | | BG | OMG | | |
|----------------------|----------------------|--|----|------|--|--|
| CO2ATM1. | 1, CO2ATM2.1 | | | 4000 | | |
| geeignet für: | | | | | | |
| Boden | CO2ATM1.1, CO2ATM2.1 | | | | | |
| Humus | CO2ATM1.1, CO2ATM2.1 | | | | | |
| Pflanze | | | | | | |
| Wasser | | | | | | |
| Methodenvery | Methodenverweise: | | | | | |
| Norm | - | | | | | |
| HFA | - | | | | | |
| HFA-Code | D;17;-3;-3;-3;-3 | | | | | |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Gaschromatographie werden die zu analysierenden Gemische gasförmiger Substanzen auf eine Trennsäule aufgebracht, dort getrennt und nach dem Verlassen der Säule einzeln detektiert. Die Trennung der Gase erfolgt durch die unterschiedlich starke Adsorption der Gase an eine stationäre Phase, die in diesem Fall aus quervernetztem porösem organischem Polymer (HayeSep) besteht. Als mobile Phase zum Transport der Gase über die Säule dient hier Helium. Da die Adsorption stark temperaturabhängig ist, muss die Trennsäule gut thermostatisiert sein. Zur Detektion am Ende der Säule wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, engl. TCD) verwendet. Der WLD besteht aus einer Wheastonschen Brückenschaltung, in der die erhitzten Wiederstände je nach Wärmeleitfähigkeit der durchlaufenden Gase mehr oder weniger stark abkühlen. Die Stofferkennung geschieht über die Retentionszeit (Zeit von der Einspritzung bis zum Retentionsmaximum) der Gase; die quantitative Erfassung erfolgt über die Flächenermittlung des Meßpeaks.

Störungen:

Bei wasserdampfhaltigen Proben kann es zu sehr breiten, verschleppten Wasserpeaks kommen, die die Integration der Meßpeaks stören.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|----------------------------|--|
| Anhang1: Methodenparameter | Mikes: Laboratory Handbook of Chomato- |
| Anhang 2: Chromatogramm | graphic and allied Methods, Chichester, 1979 |
| Kurzanleitung GC2.1 | Schomburg: Gaschromatographie, Weinheim, |
| | 1986 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-----------------|-------|--------------|-----------|-------|
| C | CO ₂ | GC | CCO2GC2.1 | - | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

Gaschromatograph GC Trace 1310 der Fa. Thermo Scientific mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor Chromatographie-Software Chromeleon 7

GC-Säule HayeSep Q der Firma Restek (Bestell-Nummer 19017) bis 275 Grad, 2 m Länge und 1.00mm ID

Probenschleife 1 ml

Probenspritze 10 ml

Chemikalien:

Lösungen:

Eichung/Standards:

Fa. Westfalen in Gasflaschen mit 4 unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen. (Lieferzeit mind. 5 Wochen!)

Haltbarkeit:

Einzelbestimmung:

| | <u>Standardreihe</u> |
|-----|----------------------|
| S1: | ca. 500 ppm CO2 |
| S2: | ca. 1000 ppm CO2 |
| S3: | ca. 2000 ppm CO2 |
| S4: | ca. 4000 ppm CO2 |

Kontrollstandards

K2: ca. 500 ppm CO2

| Ele | ment | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|-----|------|-----------------|-------|--------------|-----------|-------|
| | C | CO ₂ | GC | CCO2GC2.1 | - | 3 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung GC2.1 beschrieben. Es werden 10 ml Probe zur Füllung der Probenschleife eingespritzt.

Die Methodenparameter des Gaschromatographen und des Integrationsprogramms sind im Anhang 1 zusammengestellt. Ein Beispiel für ein Chromatogramm ist im Anhang 2 dargestellt.

Qualitätskontrolle:

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

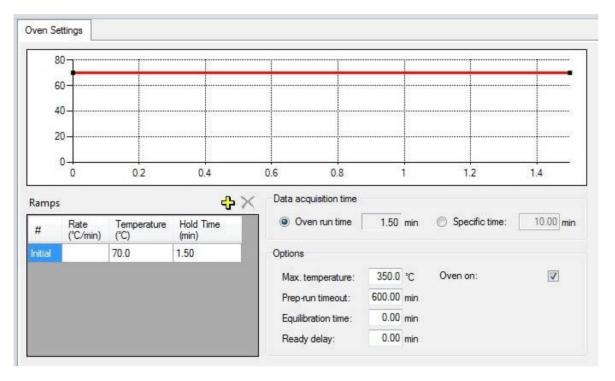
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.1 | lineare Eichkurve; Bestimmtheitsmaß (r² [%] mind. |
| | | 99,990 |
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K2; Messung nach der Eichung und alle 15 Proben; |
| | | erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

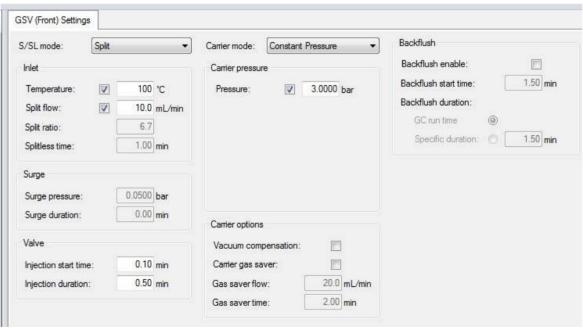
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen CO₂-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

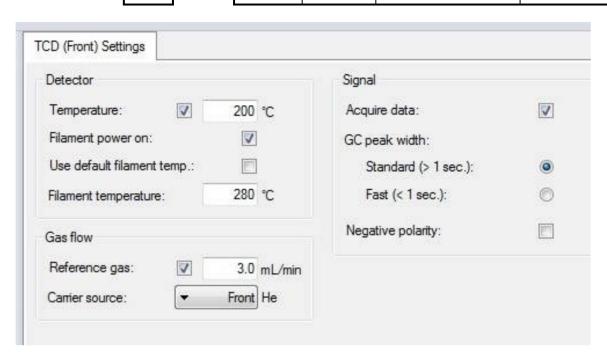
Anhang Nr. 1 für C CO₂ GC CCO₂GC2.1

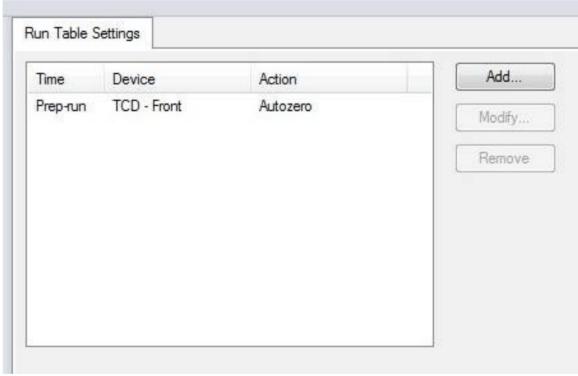
Methodenparameter





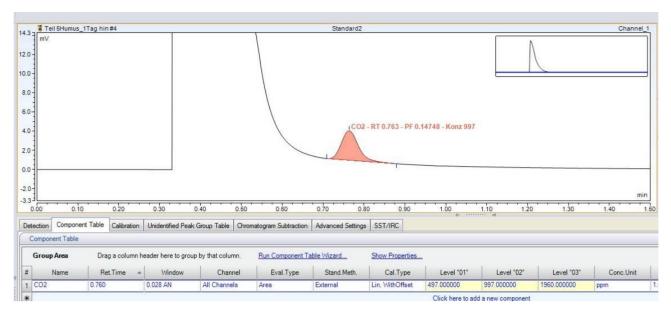
Anhang Nr. 1 für C CO₂ GC CCO₂GC2.1

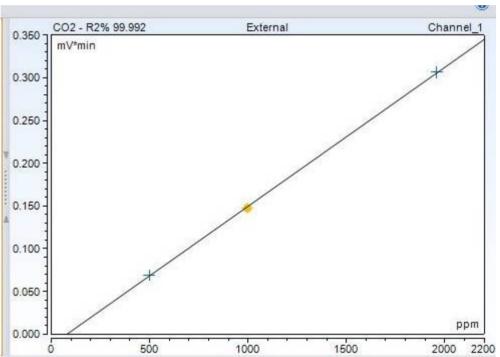




Anhang Nr. 2 für C CO₂ GC CCO₂GC2.1

Chromatogramm und Standardreihe





| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C2.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CARBONAT

UntersuchungsmethodeNG BG OMGATNULLCO30,003 0,010

geeignet für:

| <u> </u> | |
|----------|-----------|
| Boden | ATNULLCO3 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN ISO 10694 |
|----------|-------------------------------|
| HFA | D31.3.1.3 |
| HFA-Code | D;8;1;1;1;-1;-1; |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Zur Bestimmung des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffs wird die Probe in Porzellanschiffchen eingewogen und im Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei wird beginnend mit 400 °C und dann nach weiterer Aufheizung auf 570 °C der organische Kohlenstoffanteil zu Kohlendioxid umgesetzt:

$$C_a H_b N_c O_d + y O_2 \rightarrow a CO_2 + \frac{1}{2} b H_2 O + \frac{1}{2} e N_2 + f NO_x$$

Der verbleibende karbonatische Kohlenstoffanteil wird durch Erhöhung der Temperatur auf 950 °C zersetzt:

$$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$$

Diese Zersetzung erfolgt unter Stickstoff, damit während der Zersetzung kein weiterer, evtl. unverbrannt gebliebener organischer Kohlenstoff verbrannt wird. Zur nachträglichen Verbrennung des organischen Restkohlenstoffs wird zum Schluss noch mal Sauerstoff zu geführt.

Das bei der Verbrennung und der Zersetzung entstehende Kohlendioxid wird je nach Konzentration in zwei unterschiedlich langen hintereinander geschalteten nichtdispersiven für Kohlendioxid spezifischen Infrarotmeßzellen detektiert.

Da organische Substanz neben C auch H, O, N, S und Halogene enthält, entstehen neben Kohlendioxid auch Stickoxide, Wasser, flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Hinter dem Quarzglas-Verbrennungsrohr befinden sich mit MgClO₄ gefüllte Glasrohre, die das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Da Kohlendioxid Infrarotlicht spezifisch absorbiert, werden andere sich im Gasstrom befindende Gase nicht mitgemessen.

Störungen:

Bei Bodenproben mit hohen C_{org}-Gehalten kann es wie bei Humusproben vermutlich zur Bildung teerartiger Substanzen kommen, die bei Temperaturen von 590 °C noch nicht vollständig verbrannt sind. Dadurch läuft der Peak für org. C teilweise in den Peak für Carbonat-C hinein. Der aufsitzende Carbonat-Peak muss daann mittels einer Handintegrationssoftware wie in der Methode CCO3C3.1 beschrieben ausgewertet werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--------------------------|---|
| Gerätekurzanleitung C2.1 | Bedienungsanleitung Eltra CW Multiphase |

C

01.1.2016

Datum:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|--|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C2.1 | 2 | |

Analysengeräte und Zubehör:

C-Analysator CW Multiphase, Fa. Eltra Porzellanschiffchen von Eltra Analysenwaage Sartorius Typ Practum 124 1S Tiegelzange

Chemikalien:

Stickstoff 4.0 Sauerstoff 4.5 Magnesiumperchlorat MgClO_{4,} granuliert (p.a.) Natriumhydroxid NaOH, granuliert Quarzwolle

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

CaCO₃ C-Gehalt: 12 %

Eichung:

Das Gerät hat eine Grundeichung, die täglich über einen Tageskorrekturfaktor angepasst werden muss. Die Bestimmung des Tageskorrekturfaktors wird wie in der Gerätekurzanleitung C2.1 unter Punkt 2 beschrieben durchgeführt.

Durchführung:

s. Gerätekurzanleitung C2.1

| Ele | ment | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|-----|------|------|--------------------|--------------|-------|
| | C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C2.1 | 3 |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|---------------------|----------|---|
| Standard-Material | QStM.1.2 | CaCO ₃ erlaubte Abweichung 5 % vom rechnerischen |
| | | Wert |
| | | BCO3 (Boden) 0,95 % C, erlaubte Abweichung 10 % |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Festproben | | |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen C-CO3-Gehalte in % werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen und ins LIMS übertragen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C2.1 | 4 |

<u>C</u>

| Ele | ment | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|-----|------|------|--------------------|--------------|-------|
| | C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C3.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CARBONAT

UntersuchungsmethodeNG BG OMGATNULLCO30,003 0,010

geeignet für:

| Boden | |
|---------|-----------|
| Humus | ATNULLCO3 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN ISO 10694 |
|----------|-------------------------------|
| HFA | D31.3.2.3 |
| HFA-Code | D;8;1;1;1;-1;-1; |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Zur Bestimmung des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffs wird die Probe in Porzellanschiffchen eingewogen und im Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei wird beginnend mit 400 °C und dann nach weiterer Aufheizung auf 590 °C der organische Kohlenstoffanteil zu Kohlendioxid umgesetzt:

$$C_a H_b N_c O_d + y O_2 \rightarrow a CO_2 + \frac{1}{2} b H_2 O + \frac{1}{2} e N_2 + f NO_x$$

Der verbleibende karbonatische Kohlenstoffanteil wird durch Erhöhung der Temperatur auf 950 °C zersetzt:

$$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$$

Das bei der Verbrennung und der Zersetzung entstehende Kohlendioxid wird je nach Konzentration in zwei unterschiedlich langen hintereinander geschalteten nichtdispersiven für Kohlendioxid spezifischen Infrarotmeßzellen detektiert.

Da organische Substanz neben C auch H, O, N, S und Halogene enthält, entstehen neben Kohlendioxid auch Stickoxide, Wasser, flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Hinter dem Quarzglas-Verbrennungsrohr befinden sich mit MgClO₄ gefüllte Glasrohre, die das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Da Kohlendioxid Infrarotlicht spezifisch absorbiert, werden andere sich im Gasstrom befindende Gase nicht mitgemessen.

Störungen:

Wegen des hohen C-Gehalts der Humusproben kommt es vermutlich zur Bildung teerartiger Substanzen, die erst bei 570 °C noch nicht vollständig verbrannt sind. Dadurch läuft der Peak für org. C teilweise in den Peak für Carbonat-C hinein. Der aufsitzende Carbonat-Peak muss daher mittels einer Handintegrationssoftware speziell ausgewertet werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--------------------------|---|
| Gerätekurzanleitung C2.1 | Bedienungsanleitung Eltra RW C-Analysator |

C

01.1.2016

Datum:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|---|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C3.1 | 2 | ì |

Analysengeräte und Zubehör:

C-Analysator CW Multiphase, Fa. Eltra Porzellanschiffchen von Eltra Analysenwaage Sartorius Typ Practum 124 1S Tiegelzange

Chemikalien:

Stickstoff 4.0 Sauerstoff 4.5 Magnesiumperchlorat MgClO_{4,} granuliert (p.a.) Natriumhydroxid NaOH, granuliert Quarzwolle

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

CaCO₃ C-Gehalt: 12 %

Eichung:

Das Gerät hat eine Grundeichung, die täglich über einen Tageskorrekturfaktor angepasst werden muss. Die Bestimmung des Tageskorrekturfaktors wird wie in der Gerätekurzanleitung C2.1 unter Punkt 2 beschrieben durchgeführt.

Durchführung:

s. Gerätekurzanleitung C2.1

| Element | | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|---|------|--------------------|--------------|-------|
| | C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C3.1 | 3 |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|---------------------|----------|---|
| Standard-Material | QStM.1.2 | CaCO ₃ erlaubte Abweichung 5 % vom rechnerischen |
| | | Wert |
| | | BCO3 (Boden) 0,95 % C, erlaubte Abweichung 10 % |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Festproben | | |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen CCO3-Gehalte in % werden in die entsprechenden Datenlisten und dann ins LIMS eingetragen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C3.1 | 4 |

<u>C</u>

| Element | | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|---|------|--------------------|--------------|-------|
| | C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CARBONAT

UntersuchungsmethodeNGBGOMGATNULLCO30,0110,037

geeignet für:

| Boden | ATNULLCO3 |
|---------|-----------|
| Humus | ATNULLCO3 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | |
|----------|-----------------------|
| HFA | D31.3.1.8 / D31.3.2.7 |
| HFA-Code | D;8;1;1;1;-1;-1; |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Zur Bestimmung des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffs wird die Probe in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff eingewogen und der Kolben in eine Säurezersetzungseinheit eingespannt. Dann wird durch Säurezusatz (15 % HCl) und unter Rühren und Erhitzen das Carbonat zu Kohlendioxid umgesetzt:

$$CaCO_3 + 2 HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Das bei der Zersetzung entstehende Kohlendioxid wird je nach Konzentration in zwei unterschiedlich langen hintereinander geschalteten nichtdispersiven für Kohlendioxid spezifischen Infrarotmeßzellen detektiert.

Störungen:

Schwerlösliche Carbonate werden ggf. nicht in der kurzen Säure-Einwirkzeit zersetzt. Dies kann evtl. durch erhöhte Temperatur, erhöhte Säurekonzentration und längere Einwirkzeit verbessert werden. Bei sehr schwer löslichen Carbonaten wird für Bodenproben Methode CCO3C2.1 empfohlen.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--------------------------|--|
| Gerätekurzanleitung C3.1 | Bedienungsanleitung C-Analysator Eltra |

C

1.12.2016

Datum:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|--|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C4.1 | 2 | |

Analysengeräte und Zubehör:

C-Analysator CW Multiphase, Fa. Eltra TIC-Modul Fa. Eltra Analysenwaage Sartorius Typ Practum 124 1S Erlenmeyerkolben, 50 ml mit Schliff Magnetrührstäbchen groß

Chemikalien:

Stickstoff 4.0 Magnesiumperchlorat MgClO₄ granuliert Natriumhydroxid NaOH granuliert Quarzwolle

Lösungen:

HCl, p.a. 15 %

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

CaCO₃ C-Gehalt: 12 %

Eichung:

Das Gerät hat eine Grundeichung, die täglich über einen Tageskorrekturfaktor angepasst werden muss. Die Bestimmung des Tageskorrekturfaktors wird wie in der Gerätekurzanleitung C3.1 unter Punkt 2 beschrieben durchgeführt.

Durchführung:

s. Gerätekurzanleitung C3.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C4.1 | 3 |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|---------------------|----------|---|
| Standard-Material | QStM.1.2 | CaCO ₃ erlaubte Abweichung 5 % vom rechnerischen |
| | | Wert |
| | | BCO3 (Boden) 0,95 % C, erlaubte Abweichung 10 % |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Festproben | | |
| Wiederholungsproben | QWP1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen C-Gehalte werden in die entsprechenden Datenlisten und dann ins LIMS eingetragen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|--------------------|--------------|-------|
| C | CO3 | Eltra C-Analysator | CCO3C4.1 | 4 |

<u>C</u>

| | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---|---------|------|------------|--------------|-------|
| I | C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC5.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KOHLENSTOFF gesamt

 Untersuchungsmethode
 NG
 BG
 OMG

 ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1
 0,105
 0,342
 100

geeignet für:

| <u> </u> | |
|----------|-----------------------|
| Boden | GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULLIC |

Methodenverweise:

| Norm | |
|----------|----------------|
| HFA | D31.1.4.1 |
| HFA-Code | D:8;2;1;4;2;-3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (synthetische Luft: 20 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff) zur Messzelle transportiert, in der die Absorption von IR-Strahlung durch das Kohlendioxid gemessen wird.

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

z.B.
$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \xrightarrow{Pt/CeO_2\text{-Kat}, 850 \,^{\circ}\text{C}} \rightarrow 6H_2O + 6CO_2 \uparrow 2HCO_3^-, CO_3^{2-}, CO_2 \,_{\text{gelöst}} + 4H^+ \rightarrow 3H_2O + 4CO_2 \uparrow$$

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund muss Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt werden. Halogene müssen ebenfalls aus dem Gasstrom durch Absorption an einem Cu-Gitter entfernt werden, da sie die Goldbeschichtung der IR-Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Die im Trägergas synthetische Luft enthaltenen Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle absorbieren als einatomige Verbindungen keine IR-Strahlung. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch die CO₂-Moleküle kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur synthetische Luft befindet.

Die sich in der Messkammer und Referenzkammer befindende Membran, wird durch den Druckanstieg in der Messkammer verformt. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|----------------------|--|
| Kurzanleitung TOC5.1 | Bedienungsanleitung für Formacs HT, Fa. Skalar, 2018 |

C

01.07.2017

Datum:

| _] | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----|---------|------|------------|--------------|-------|
| | C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC5.1 | 2 |

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

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Absorber gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator Formacs HT mit Probengeber, Fa. Skalar Probenteller mit 80 Positionen, Fa. Skalar Reagenzgläser 8 ml aus Glas Keramikverbrennungsrohr Fa. Skalar

Chemikalien:

Pt-Katalysator (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10316) CeO₂ (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10305) Al-Support (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA16353) Quarzwolle (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10359) Halogenabsorber (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10080) Synthetische Luft

Lösungen:

Keine

Eichung/Standards:

Stammlösung:

TOC-Stammlösung (Fa. Seraltec): 1000 mg/l C, Kaliumhydrogenphthalat C₈H₅KO₄ (stabilisiert)

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 6 Wochen geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards aus der Stammlösung müssen für jede Eichung frisch angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Die Kontrollstandards müssen alle 2 Tage frisch angesetzt werden!

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|------|------------|--------------|-------|--|
| C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC5.1 | 3 | |

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

| 1. Standardreihe | Einspritzvol. |
|------------------|---------------|
| TC | [µ1] |
| 1,0 mg/l C | 200 |
| 2,0 mg/l C | 200 |
| 3,0 mg/l C | 200 |
| 4,0 mg/l C | 200 |
| 5,0 mg/l C | 200 |
| 6,0 mg/l C | 200 |
| 7,0 mg/l C | 200 |
| 8,0 mg/l C | 200 |
| 9,0 mg/l C | 200 |
| 10,0 mg/l C | 200 |

| 2. Standardreihe | Einspritzvol. |
|------------------|---------------|
| TC | [µ1] |
| 10,0 mg/l C | 200 |
| 20,0 mg/l C | 200 |
| 30,0 mg/l C | 200 |
| 40,0 mg/l C | 200 |
| 50,0 mg/l C | 200 |
| 60,0 mg/l C | 200 |
| 70,0 mg/l C | 200 |
| 80,0 mg/l C | 200 |
| 90,0 mg/l C | 200 |
| 100,0 mg/l C | 200 |

| Kontr | <u>ollstandards</u> |
|-------|---------------------|
| TCN1 | 5,0 mg/l C |
| TCN2 | 50,0 mg/l C |

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC5.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC5.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|-----------------------------------|---------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤3 % bei Standardreihe 1, ≤ 2% bei Standardreihe 2. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Vor jedem Probenblock und nach jedem Probenblock von maximal 20 Proben werden ein TCN1 und ein TCN2-Standard gemessen. Die erlaubte Abweichung beträgt bei TCN1 und bei TCN2 5 %. Liegt der Messwert eines Standards außerhalb des erlaubten Bereichs, so wird die Messung aller Proben die sich zwischen dem falschen Standard und dem nächsten richtigen Standard befinden erneut gemessen. Es werden nur die Proben für die Nachmessung markiert deren Messwert im Gültigkeitsbereich des fehlerhaften Standards liegen. Dieser ist für TCN1 0-10 mg/l C und für TCN2 10-100 mg/l C. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 2 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤2 % sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Kohlenstoff-Bilanz | QCB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard WasserHE3IC mit- |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

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

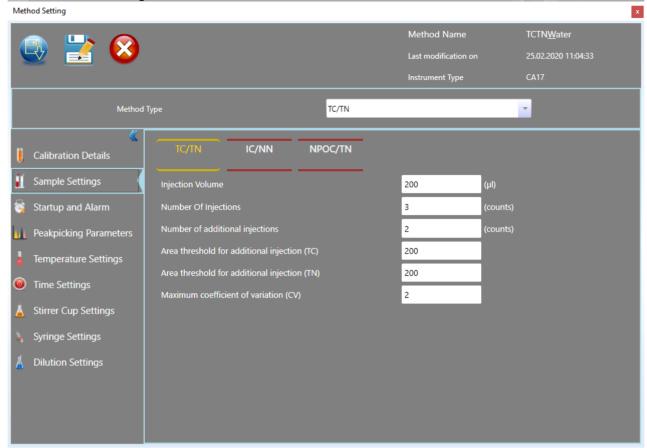
Cges

TOC-Skalar

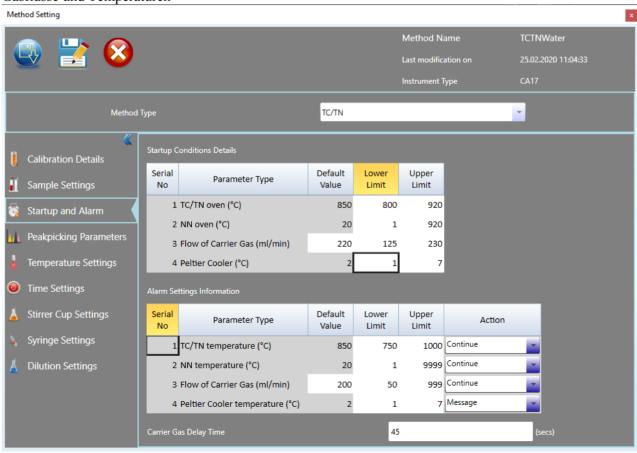
CCgesTOC5.1

Geräteeinstellungen:

Probenahmeeinstellungen



Gasflüsse und Temperaturen



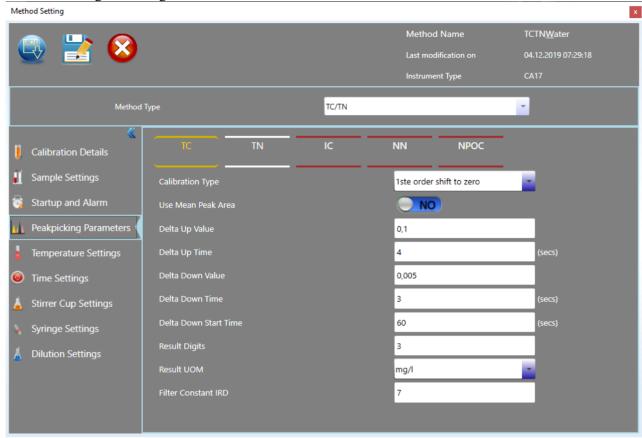
für

 \mathbf{C}

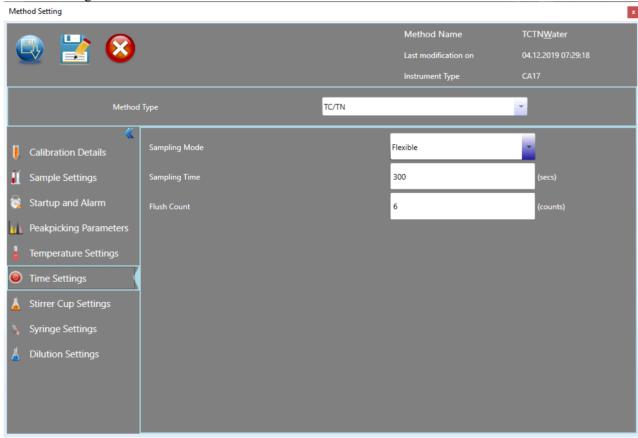
Cges

TOC-Skalar

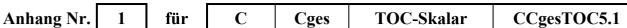
Peakauswertungseintellungen

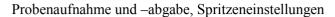


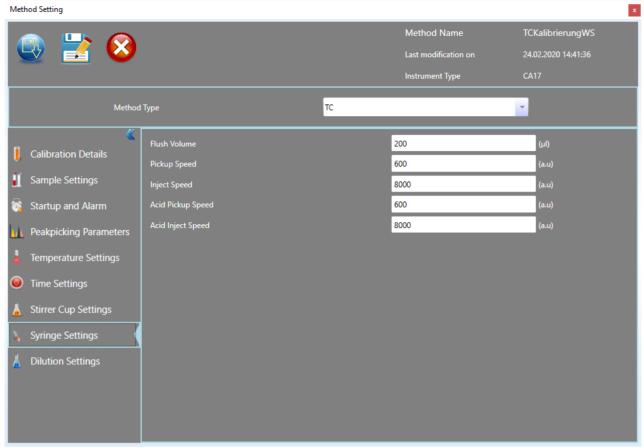
Zeiteinstellungen für die Probenaufnahme



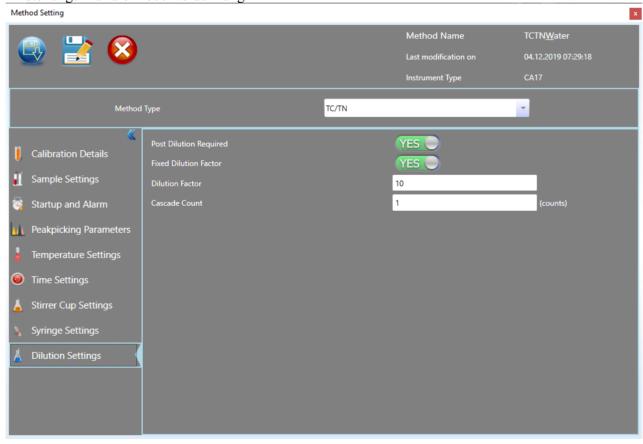








Einstellungen für die Probenverdünnung



Anhang Nr. 1 für C Cges TOC-Skalar CCgesTOC5.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC7.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KOHLENSTOFF gesamt

 Untersuchungsmethode
 NG
 BG
 OMG

 CNMIK1.1, CNMIKF1.1
 0,177
 0,552
 100

geeignet für:

| Boden | CNMIK1.1, CNMIKF1.1 |
|---------|---------------------|
| Humus | CNMIK1.1, CNMIKF1.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | |
|----------|----------------|
| HFA | D31.1.5.1 |
| HFA-Code | D:8;2;1;4;2;-3 |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der organische und der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe werden durch katalytische Verbrennung bei 825 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (synthetische Luft: 20 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff) zur Messzelle transportiert, in der die Absorption von IR-Strahlung durch das Kohlendioxid gemessen wird.

Die Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial und Ceroxid) gefüllte und auf 825 °C aufgeheiztes Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert, der anorganisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid umgesetzt:

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund muss Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt werden. Halogene müssen ebenfalls aus dem Gasstrom durch Absorption an einem Cu-Gitter entfernt werden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Die im Trägergas synthetische Luft enthaltenen Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle absorbieren als einatomige Verbindungen keine IR-Strahlung. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch die CO₂-Moleküle kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur synthetische Luft befindet.

Die sich in der Messkammer und Referenzkammer befindende Membran, wird durch den Druckanstieg in der Messkammer verformt. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|----------------------|--|
| Kurzanleitung TOC6.1 | Bedienungsanleitung für Formacs HT, Fa. Skalar, 2018 |

C

15.04.2017

Datum:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|------|------------|--------------|-------|--|
| C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC7.1 | 2 | |

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

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden. Das Auskristallisieren des Kaliumsulfats im Katalysatorrohr kann zu Verstopfungen führen. Deshalb sollten die Proben so weit wie möglich verdünnt werden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator Formacs HT mit Probengeber, Fa. Skalar Probenteller mit 80 Positionen, Fa. Skalar Reagenzgläser 8 ml aus Glas Keramikverbrennungsrohr Fa. Skalar

Chemikalien:

Pt-Katalysator (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10316) CeO₂ (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10305) Al-Support (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA16353) Quarzwolle (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10359) Halogenabsorber (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10080) Synthetische Luft K₂SO₄ p.a.

Lösungen:

0,1 M $\rm K_2SO_4\text{-}L\ddot{o}sung$: 17,43 g $\rm K_2SO_4$ in 800 ml $\rm H_2O$ demin. lösen und auf 1 l auffüllen. oder

0,25 M K₂SO₄-Lösung: 43,57 g K₂SO₄ in 800 ml H₂O demin. lösen und auf 1 l auffüllen.

Eichung/Standards:

Stammlösung:

TOC-Stammlösung (Fa. Seraltec): 1000 mg/l C, Kaliumhydrogenphthalat C₈H₅KO₄ (stabilisiert)

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 6 Wochen geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards aus der Stammlösung müssen für jede Eichung frisch angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Die Kontrollstandards müssen alle 2 Tage frisch angesetzt werden!

Eichstandards:

Die Standards für die Eichung werden mit demin. Wasser angesetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|------|------------|--------------|-------|--|
| C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC7.1 | 3 | |

Kontrollstandards:

Die Kontrollstandards werden mit 0,1 M oder 0,25 M K₂SO₄-Lösung angesetzt. Die Konzentration der K₂SO₄-Lösung muss in Kontrollstandards und Proben gleich hoch sein.

Die Kontrollstandards müssen täglich frisch angesetzt werden!

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung: ?

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

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

| <u>Kontrollstandards</u> | | | | |
|--------------------------|-------------|--|--|--|
| TCN1 | 5,0 mg/l C | | | |
| TCN2 | 50,0 mg/l C | | | |

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC7.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------|--------------|-------|
| C | Cges | TOC-Skalar | CCgesTOC7.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|---------|---|
| Eichkurvenkontrolle | QEK1.2 | Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤3 % bei Standardreihe 1, ≤ 2% bei Standardreihe 2. Die Eichkurve sollte linear sein. |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Vor jedem Probenblock und nach jedem Probenblock von maximal 20 Proben werden ein TCN1 und ein TCN2-Standard gemessen. Die erlaubte Abweichung beträgt bei TCN1 und bei TCN2 5 %. Liegt der Messwert eines Standards außerhalb des erlaubten Bereichs, so wird die Messung aller Proben die sich zwischen dem falschen Standard und dem nächsten richtigen Standard befinden erneut gemessen. Es werden nur die Proben für die Nachmessung markiert deren Messwert im Gültigkeitsbereich des fehlerhaften Standards liegen. Dieser ist für TCN1 0-10 mg/l C und für TCN2 10-100 mg/l C. |
| Mehrfachmessung | QMM1.1 | 3-fach-Messung; das Gerät führt einen Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 2 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤2 % sein sollte. |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |

Auswertung/Datendokumentation:

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

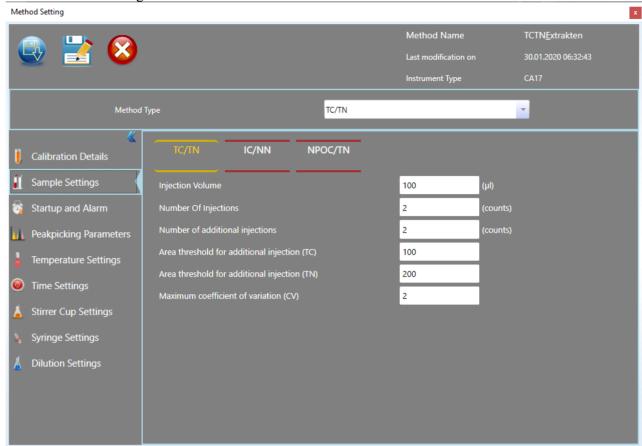
Cges

TOC-Skalar

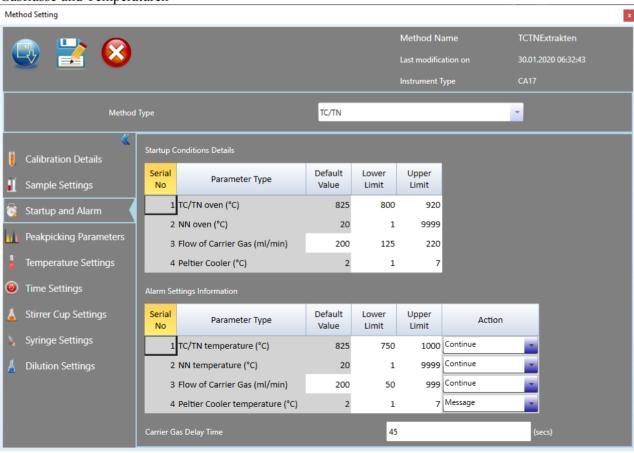
CCgesTOC7.1

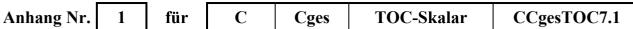
Geräteeinstellungen:

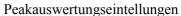
Probenahmeeinstellungen

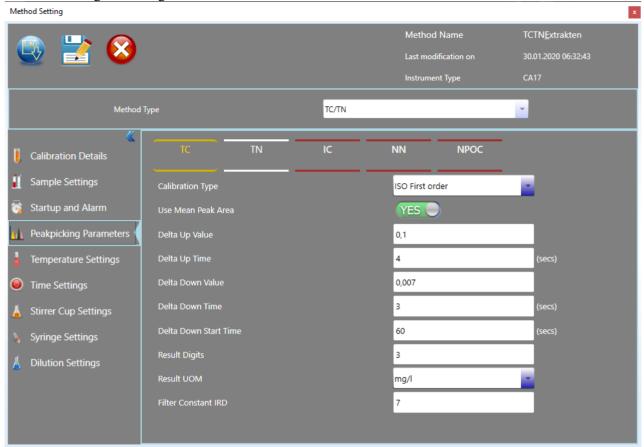


Gasflüsse und Temperaturen

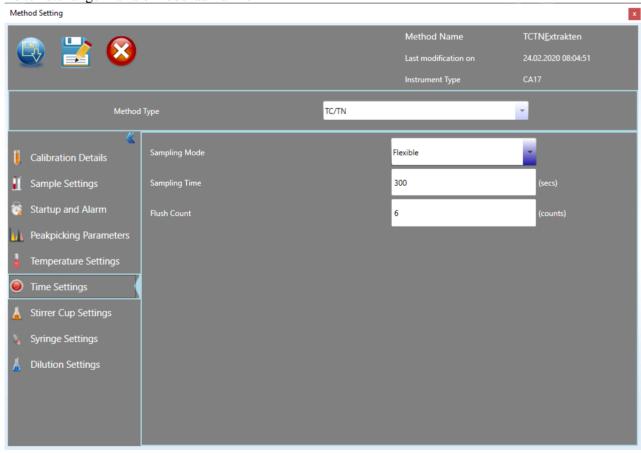




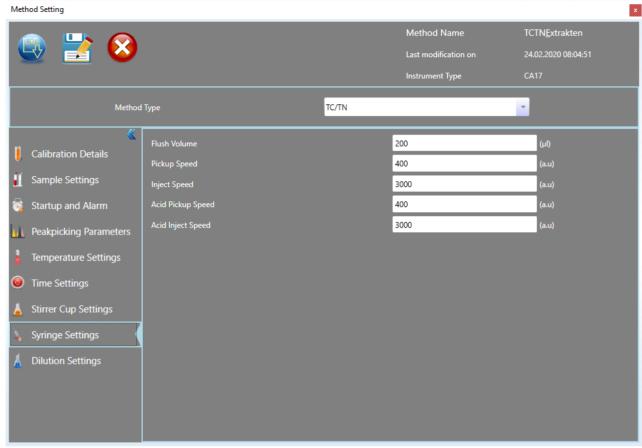




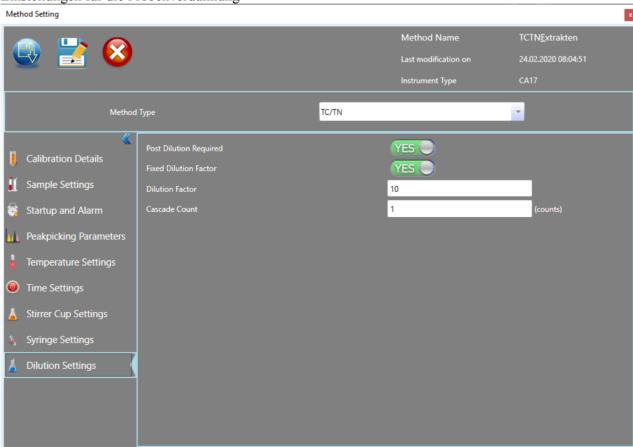
Zeiteinstellungen für die Probenaufnahme



Probenaufnahme und -abgabe, Spritzeneinstellungen



Einstellungen für die Probenverdünnung



Anhang Nr. 1 für C Cges TOC-Skalar CCgesTOC7.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC2.2 | • | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CALCIUM

Ca

15.7.2012

Datum:

| Untersuchun | ngsmethode | NG | BG | OMG |
|---------------|----------------------------------|-------|-------|------|
| ANULLIC | | 0,005 | 0,015 | 15,0 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser | ANULLIC | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 14911 | | | |
| HFA | D11.1.4.6 | | | |
| HFA-Code | 0713401 | | , | |

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.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S17.3: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC2.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|--|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC2.2 | - | 2 | |

Analysengeräte und Zubehör:

2-Kanal-IC-Anlage Fa. Metrohm, bestehend aus:

Ca

- 2 IC-Pumpen 818
- 2 Leitfähigkeitsdetektoren 819

IC-Separation-Center 820 mit Säulenofen

IC-Liquid-Handling-Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5

b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 μl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

Chemikalien:

Salpetersäure, HNO₃, 1 M

Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 12 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit

H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Ca: 1 g/l Calcium als Calciumnitrat => 1 g/l Ca

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH₄-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-

Messkolben mit H₂O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.

 $=> 0.01 \text{ g/l K}, NH_4, Na, Ca, Mg.$

Haltbarkeit:

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

| | Kontrollstandard |
|-------|------------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l Ca |
| K2IC: | 0,1 mg/l Ca |

| Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|--------------|-----------|-------|--|
| CaCagesIC2.2 | - | 3 | |

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.3) 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.

Ca

Durchführung:

Element

Ca

Form

Cages

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.1 beschrieben.

Gerät

IC

Qualitätskontrolle:

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

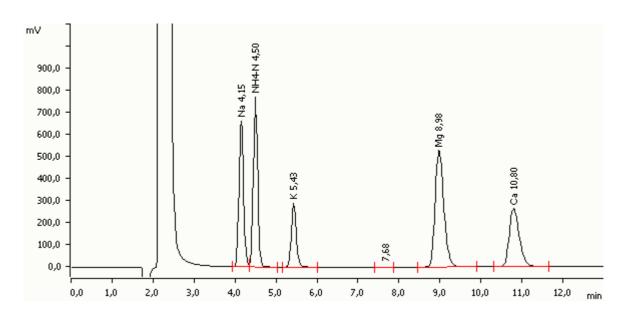
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------|---------|---|
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | K1IC (2,0 mg/l Ca), K2IC (0,1 mg/l Ca), Messung |
| | | nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE31IC |
| | | mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Calcium-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC3.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CALCIUM

Ca

20.12.2015

Datum:

| Untersuchungsmethode | | | BG | OMG |
|----------------------|----------------------------------|-------|-------|------|
| ANULLIC | | 0,007 | 0,025 | 15,0 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser ANULLIC | | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 14911 | | | |
| HFA | D11.1.4.6 | | | |
| HFA-Code | D:7:1:3:2:-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 Ionenäguivalentleitfähigkeit 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 (Kurventyp: linear durch 0, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: linear, Gewichtung 1) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden An- und Kationen parallel bestimmt.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC3.1

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S29.1: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC3.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite | |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|---|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC3.1 | - | 2 | ĺ |

Analysengeräte und Zubehör:

2 Compact IC Flex- Anlagen Fa. Metrohm, bestehend aus:

Compact IC Flex 1 Anionen mit MSM Suppressor und MCS-Suppressor

Compact IC Flex 2 Kationen

IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor

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: MagIC-Net3.1

Chemikalien:

Salpetersäure, HNO₃, 1 M

Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 10 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit

H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Ca: 1 g/l Calcium als Calciumnitrat \Rightarrow 1 g/l Ca

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH₄-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-

Messkolben mit H₂O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.

 $=> 0.01 \text{ g/l K}, NH_4, Na, Ca, Mg.$

Haltbarkeit:

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

| | Kontrollstandard |
|-------|------------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l Ca |
| K2IC: | 0,1 mg/l Ca |

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S29.1) mit insgesamt 18 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.

Ca

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|-------|-------|--------------|-----------|-------|
| Ca | Cages | IC | CaCagesIC3.1 | - | 3 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC3.1 beschrieben.

Ca

Qualitätskontrolle:

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

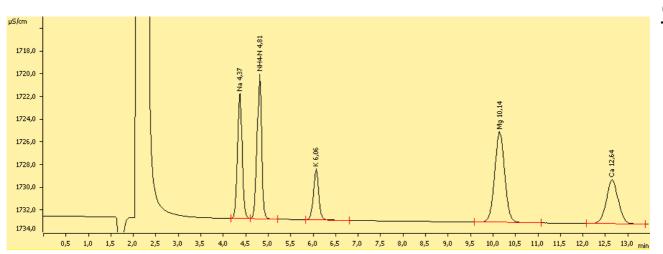
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------|---------|---|
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | K1IC (2,0 mg/l Ca), K2IC (0,1 mg/l Ca), Messung |
| | | nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE3IC mit- |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Calcium-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP19.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CALCIUM

Datum: 01.01.2019

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|--------|--------|-----|
| OAKW2.1, OAKWEG3.1 | 0,0003 | 0,0011 | 300 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 |
|---------|--------------------|
| Humus | OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 | |
|----------|---|--|
| HFA | D11.1.6.2, D11.1.6.3 | |
| HFA-Code | D;4;2;2;1;-1;0 (315.887 nm axial), D;4;1;2;1;-1;0 (315,887 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. Die Plasmabetrachtung erfolgt radial. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird für den Konzentrationsbereich bis 20 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Zur Vermeidung von Driften, zur Verbesserung der Präzision der Messung, sowie zur Eliminierung von Störungen bei der Zerstäubung der Proben durch unterschiedliche Viskosität, unterschiedliche Salz- und Säurekonzentrationen sowie durch Plasmaladungseffekte, wird bei der Messung ein Interner Standards verwendet.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für |
| Kurzanleitung ICP6.1 | Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled |
| | Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; |
| | Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP19.2 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)

Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle

PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)

Rechner mit Software QTEGRA

5000 ml Varipette, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard

Dilutor der Fa. Hamilton

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO3), 65 %, p.a.

Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

Lösungen:

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

Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml

65 %. HNO3 p.a. versetzt und mit H2O demin. bis zur Eichmarke

aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l Ca

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

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

Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Im folgenden wird nur die Herstellung der Ca-Standardlösungen beschrieben. Die Zugaben aller anderen Elemente, die sich auch in den beschriebenen Lösungen befinden, werden im Sammelanhang S33.1 beschrieben.

Standardlösung KW 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,5 ml des 10 g/l Ca enthaltenden

| - | ~ |
|---|----------|
| | a |

| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP19.2 | 3 | |
|-------------|-----------|---|---|----------|--|
| | | | e entsprechenden Mengen der mmelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H_2O bidemin. aufgefüllt. | | |
| | | | d Ni, 200 μg/l Pb und Zn, 2 mg/l M 10 mg/l P, 200 mg/l Al und 20 mg/ | | |
| Standardlös | sung KW 2 | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 1,25 ml des 10 g/l Ca enthal e entsprechenden Mengen der ammelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | anderen | |
| | | . • | und Ni, 500 µg/l Pb und Zn, 1 1 10 mg/l Fe, Mn und Na, 100 mg/ | - | |
| Standardlös | sung KW 3 | enthaltenden ICP-Konzentrate anderen Elemente gegeben (s | ben werden 0,0125 ml des 10 es, sowie die entsprechenden Men iehe Sammelanhang S33.1), mit 7,3 and mit H_2O bidemin. aufgefüllt. | igen der | |
| | | · = | und Ni, 1000 μg/l Pb und Zn, 0,5 i, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K ι | _ | |
| Standardlös | sung KW 4 | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 0,25 ml des 10 g/l Ca enthate entsprechenden Mengen der ammelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H_2O bidemin. aufgefüllt. | anderen | |
| | | . • | Ti, 2000 μg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 1 | | |
| Standardlös | sung KW 5 | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 2,5 ml des 10 g/l Ca enthate entsprechenden Mengen der ummelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H_2O bidemin. aufgefüllt. | anderen | |
| | | => 1000 μg/l Cu und Ni, 400 | 00 μg/l Pb und Zn, 2 mg/l K und P | , 5 mg/l | |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S33.1), verwendet:

Mn, 6 mg/l Na, 10 mg/l Al und S, 50 mg/l Fe und Mg, 100 mg/l Ca.

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| KW 1 | 20,0 mg/l Ca |
| KW 2 | 50,0 mg/l Ca |
| KW 3 | 0,5 mg/l Ca |
| KW 4 | 10,0 mg/l Ca |
| KW 5 | 100,0 mg/l Ca |

| Kontrollstandard | | Kontrollstandard |
|------------------|----|------------------|
| K | 24 | 10,0 mg/l Ca |

| Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | |
|--------------|--------------------|--------------------|--|
| | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | |
| | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | |
| Element: | Ca | Ca | |
| Wellenlänge: | 315.887 | 315.887 | |
| Plasma- | axial | radial | |
| beobachtung: | | | |
| Messbereich | 0 - 20 | 20 - 100 | |
| [mg/l]: | | | |
| Standards: | Blank | KW 1 | |
| | KW 1 | KW 2 KW 4 | |
| | KW 3 | | |
| | KW 4 | KW 5 | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 | Fensterweite: 20 | |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | |
| | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 3 | |
| | | | |
| | Untergrund- | <u>Untergrund-</u> | |
| | Korrektur: | Korrektur: | |
| | Pos. links: fixed | Pos. links: fixed | |
| | Pos. rechts: fixed | Pos. rechts: fixed | |
| | | | |

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO3 p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H2O bidemin. aufgefüllt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP6.1 beschrieben. Die Geräteparameter sind im Sammelanhang S33.1 zusammengestellt. Für die Bestimmung der Hauptelemente werden alle Proben mit dem Dilutor in PP-Röhrchen, (12 ml, Fa. Greiner Bio-One) 1:5 vorverdünnt. Proben die mit der Untersuchungsmethode OAKWEG3.1 aufgeschlossen wurden, werden mit dem Dilutor 1:10 vorverdünnt. Für der Bestimmung von Schwermetallen werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP19.2 | 5 |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; 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 |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, |

NFVH; erlaubte Abweichung 10 %

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP19.2 | 6 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP20.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CALCIUM

Datum: 01.05.2014

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|--------|--------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,0005 | 0,0017 | 100 |

geeignet für:

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

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|--|
| HFA | D11.1.4.2, D11.1.5.2 und D11.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;2 (393.366 nm), D;4;1;2;-1;-1;0 (315.887 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Iris | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Advantage | Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S24.1: Geräteparameter und | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Standardzusammen- | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| setzung | Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP20.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μl, Varipette 100-1000 μl, Varipette 500-5000 μl sowie 250 μl, 500 μl und

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 5 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S24.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S24.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | |
|------------------|--------------|--|
| Blank | 0,0 mg/l Ca | |
| HE 1 | 20,0 mg/l Ca | |
| HE 2 | 2,5 mg/l Ca | |
| HE 3 | 0,5 mg/l Ca | |
| HE 4 | 10,0 mg/l Ca | |
| HE 5 | 60,0 mg/l Ca | |
| HE 6 | 5,0 mg/l Ca | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP20.1 | 3 |

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

Ca

| Methode: | ANULL | | ANULL | | ANULL | |
|---------------------|--------------------|----|--------------------|----|--------------------|----|
| | ANULLIC | | ANULLIC | | ANULLIC | |
| | EXT1:2H2O1. | 1 | EXT1:2H2O1 | .1 | EXT1:2H2O1 | 1 |
| | GBL1.1 | | GBL1.1 | | GBL1.1 | |
| | DAN1.1Pflanz | e | DAN1.1Pflan | ze | DAN1.1Pflan | ze |
| | DAN2.2Pflanz | e | DAN2.2Pflan | ze | DAN2.2Pflan | ze |
| | DAN1.1Humus | S | DAN1.1Hum | us | DAN1.1Hum | us |
| | DAN2.2Humus | S | DAN2.2Hum | us | DAN2.2Hum | us |
| Element: | Ca | | Ca | | Ca | |
| Wellenlänge: | 393,366 | | 315.887 | | 315.887 | |
| Messbereich [mg/l]: | BG - 0.5 | | 0,5 - 10 | | 10 – OMC | j |
| Standards: | Blank | | Blank | | HE 1 | |
| | HE 3 | | HE 1 | | HE 2 | |
| | | | HE 2 | | HE 4 | |
| | | | HE 3 | | HE 5 | |
| | | | HE 4 | | HE 6 | |
| | | | HE 6 | | | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: | 21 | Fensterweite: | 21 | Fensterweite: | 21 |
| | Pixelbreite: | 3 | Pixelbreite: | 2 | Pixelbreite: | 2 |
| | Pixelhöhe: | 2 | Pixelhöhe: | 2 | Pixelhöhe: | 2 |
| | | | | | | |
| | <u>Untergrund-</u> | | <u>Untergrund-</u> | | <u>Untergrund-</u> | |
| | Korrektur: | | Korrektur: | | Korrektur: | |
| | | 2 | Pos. links: | 1 | Pos. links: | 1 |
| | Pixelanzahl: | 2 | Pixelanzahl: | 1 | Pixelanzahl: | 1 |
| | | 19 | Pos. rechts: | 20 | Pos. rechts: | 20 |
| | Pixelanzahl: | 2 | Pixelanzahl: | 2 | Pixelanzahl: | 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO₃ (30 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt.

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

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

Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten

Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

| Element | Form | Gerät | ät Methoden-Nr. | |
|---------|-------|----------|-----------------|---|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP20.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 24 |
| | | Proben und nach jeder Eichungswiederholung; |
| | | erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Al-Bilanz | QAlB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| IBW | | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| NFV | | |
| 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 % |
| | | Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte |
| | | Abweichung 10 % |
| | | Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte |
| | | Abweichung 10 % |

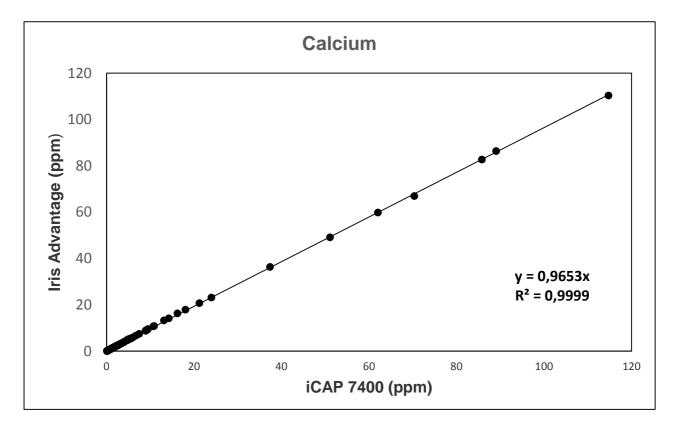
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Anhang Nr. | 1 | für | Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP20.1 |
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|

Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP7.3 und der hier beschriebenen Ca Methode an der Wasserserie 2013W078 (151 Proben):



Anhang Nr. 1 für Ca Cages ICP(sim) CaCagesICP20.1

| Element | Form | Gerät | erät Methoden-Nr. | |
|---------|-------|----------|-------------------|---|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP21.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Untersuchungsmethode

CALCIUM

AKE1.1, AKEG1.1, AKH3.1, AKT2.1

Datum: 01.05.2014

OMG

BG

0,001 | 0,005 |

NG

| . , | | - , | - , | _ |
|---------------|-------------------------|-----|-----|---|
| geeignet für: | | | | |
| Boden | AKE1.1, AKEG1.1, AKT2.1 | | | |
| Humus | AKEG1.1, AKH3.1 | | | |
| | | | | |

Methodenverweise:

Pflanze Wasser

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|---|
| HFA | D11.1.5.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;0 (315.887 nm), D;4;1;2;-1;-1;3; (318.128 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Iris | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Advantage | Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S25.1: Geräteparameter und | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Standardzusammen- | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| setzung | Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | |
|---------|-------|----------|----------------|---|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP21.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μ l, Varipette 100-1000 μ l, Varipette 500-5000 μ l sowie 250 μ l, 500 μ l und 1000 μ l Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S25.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S25.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| Blank | 0,0 mg/l Ca |
| AKE 1 | |
| AKE 2 | 2 50,0 mg/l Ca |
| AKE 3 | 3 100,0 mg/l Ca |
| AKE 4 | 10,0 mg/l Ca |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K5 | 20,0 mg/l Ca |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP21.1 | 3 |

| Methode: | AKE1.1 | AKE1.1 |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| | AKEG1.1 | AKEG1.1 |
| | AKH3.1 | AKH3.1 |
| | AKT2.1 | AKT2.1 |
| Element: | Ca | Ca |
| Wellenlänge: | 315.887 | 318.128 |
| Messbereich[mg/l]: | BG - 20 | 20 - OMG |
| Standards: | Blank | Blank |
| | AKE 1 | AKE 1 |
| | AKE 4 | AKE 2 |
| | | AKE 3 |
| | | AKE 4 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 |
| | Pixelbreite: 2 | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 2 |
| | | |
| | <u>Untergrund-</u> | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: 1 | Pos. links: 1 |
| | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 17 | Pos. rechts: 20 |
| | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden mit der jeweils verwendeten Perkolationslösung in 250 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S25.1 zusammengestellt.

AKEG-Perkolate werden mit $180 \,\mu l$ 65 % iger HNO₃ p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolationslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 % iger HNO₃ p.a. auf $100 \,\mathrm{ml}$).

AKT- und AKH-Perkolate werden vor dem Messen 1:2 verdünnt. Die Standards werden mit 1:2 verdünnter Perkolationslösung angesetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP21.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

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

| Ca |
|----|
| |

| 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 |
| Standardmaterial QStM1 | | Für Standards Harste 30-50, BZE-THUE, Solling 0-10, |
| | | Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte |
| | | Abweichung 10 % - 15 % |

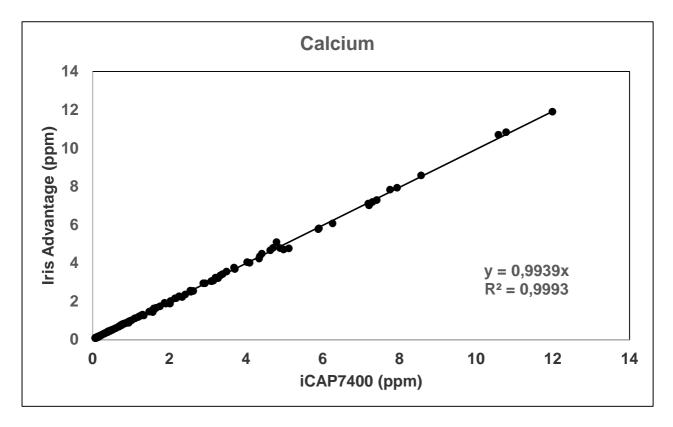
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Anhang Nr. | 1 | für | Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP21.1 |
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|
|------------|---|-----|----|-------|----------|----------------|

Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP10.1 und der hier beschriebenen Ca Methode an den Bodenserien 2013B057 und 2013B059 (140 Proben):



Anhang Nr. 1 für Ca Cages ICP(sim) CaCagesICP21.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CALCIUM

Ca

01.08.2014

Datum:

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|----------|-------|-----|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, | 0,0003 | 0,001 | 200 |
| OAKWEG3.1 | <u> </u> | , | |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
|---------------------------------|--|
| Humus OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 | |
|---------------------------------------|---|
| HFA D11.1.6.2 | |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;5; (396.847 nm), D;4;1;2;-1;-1;0; (315.887 nm), D;4;1;2;-1;-1;3; (318.128 nm) |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Kurzanleitung ICP5.1 | in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP22.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l Ca

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

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

Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| KW 0 | 0,0 mg/l Ca |
| KW 1 | 20,0 mg/l Ca |
| KW 2 | 200,0 mg/l Ca |
| KW 3 | 1,0 mg/l Ca |
| KW 4 | 10,0 mg/l Ca |
| KW 5 | 5,0 mg/l Ca |
| KW 6 | 100,0 mg/l Ca |
| KW 7 | 50,0 mg/l Ca |
| KW 8 | 2,5 mg/l Ca |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 10,0 mg/l Ca |

| | | | , | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|--|
| Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | |
| | OAKWEG2.1Boden | OAKWEG2.1Boden | OAKWEG2.1Boden | |
| | OAKWEG2.2Boden | OAKWEG2.2Boden | OAKWEG2.2Boden | |
| | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | |
| | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus | |
| | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus | |
| | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | |
| Element: | Ca | Ca | Ca | |
| Wellenlänge: | 396.847 | 315.887 | 318.128 | |
| | | | | |
| Messbereich | BG – 1 | 1 - 50 | 50 - OMG | |
| [mg/l]: | | | | |
| Standards: | Blank | KW 1 | KW 2 | |
| | KW 8 | KW 2 | KW 3 | |
| | | KW 3 | KW 4 | |
| | | KW 7 | KW 5 | |
| | | KW 8 | KW 6 | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 18 | |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 2 | Pixelbreite: 2 | |
| | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 3 | |
| | | | | |
| | Untergrund- | Untergrund- | Untergrund- | |
| | Korrektur: | Korrektur: | Korrektur: | |
| | Pos. links: 1 | Pos. links: 1 | Pos. links: 5 | |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 1 | |
| | Pos. rechts: 18 | Pos. rechts: 20 | Pos. rechts: 20 | |
| | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | |
| L | 1 | l . | l | |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit $_2$ O bidemin. aufgefüllt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Ca | Cages | ICP(sim) | CaCagesICP22.1 | 4 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CADMIUM

Cd

01.08.2014

Datum:

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|------|------|-----|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 | 0,23 | 0,76 | 150 |

geeignet für:

| <u> </u> | |
|----------|--|
| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
| Humus | OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 | |
|----------|----------------------------------|--|
| HFA | D9.1.6.4 | |
| 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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammen- | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| setzung Kurzanleitung ICP5.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP22.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μ l, 1000 μ l und 5000 μ l Varipetten, sowie 250 μ l, 500 μ l und 1000 μ l Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 1 g/l Cd

As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| KW 0 | 0 μg/l Cd |
| KW 1 | 50 μg/l Cd |
| KW 2 | 100 μg/l Cd |
| KW 3 | 150 µg/l Cd |
| KW 4 | 0 μg/l Cd |
| KW 5 | 0 μg/l Cd |
| KW 6 | 0 μg/l Cd |
| KW 7 | 0 μg/l Cd |
| KW 8 | 0 μg/l Cd |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 100 μg/l Cd |

| Methode: | OAKW2.1Boden |
|---------------------|------------------|
| | OAKWEG2.1Boden |
| | OAKWEG2.2Boden |
| | OAKWEG3.1Boden |
| | OAKW1.1Humus |
| | OAKW1.2Humus |
| | OAKW2.1Humus |
| Element: | Cd |
| Wellenlänge: | 214.438 |
| | |
| Messbereich | BG – OMG |
| [µg/l]: | |
| Standards: | Blank |
| | KW 1 |
| | KW 2 |
| | KW 3 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| <u>Bemerkungen.</u> | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 5 |
| | Tracinone. |
| | Untanamand |
| | Untergrund- |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 3 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 19 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Zur Herstellung der Blindlösung der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H_2O bidemin. aufgefüllt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP22.1 | 4 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP24.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CADMIUM

Cd

01.07.2016

Datum:

| Untersuchungsmethode | | BG | OMG |
|----------------------|------|-----|-----|
| EXTEDTA1.1 | 0,42 | 1,4 | 500 |
| | | | |

geeignet für:

| Boden | EXTEDTA1.1 |
|---------|------------|
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|----------------------------------|
| HFA | D9.1.5.1 |
| 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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S28.1: Geräteparameter und Standardzusammen- | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| setzung Kurzanleitung ICP5.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP24.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μ l, 1000 μ l und 5000 μ l Varipetten, sowie 250 μ l, 500 μ l und 1000 μ l Pipetten der Fa.

Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) $(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 * 2H_2O)$

Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung

gegeben und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 1 g/l Cd

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

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

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S28.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S28.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|--------|------------------|
| EDTA 0 | 0 μg/l Cd |
| EDTA 1 | 100 µg/l Cd |
| EDTA 2 | 400 μg/l Cd |
| EDTA 3 | 200 μg/l Cd |
| EDTA 4 | 300 μg/l Cd |
| EDTA 5 | 500 μg/l Cd |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K23 | 200 μg/l Cd |

Cd

| Methode: | EXTEDTA1.1 |
|--------------|--------------------|
| Element: | Cd |
| Wellenlänge: | 214.438 |
| | |
| Messbereich | BG – OMG |
| [µg/l]: | |
| Standards: | EDTA 0 |
| | EDTA 1 |
| | EDTA 2 |
| | EDTA 3 |
| | EDTA 4 |
| | EDTA 5 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 5 |
| | |
| | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 4 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 19 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 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 15 Proben und |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %. |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP(sim) | CdCdgesICP24.1 | 4 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS1.1 | 1 | |

Elementbestimmungsmethode:

CADMIUM

Datum: 01.11.2018

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|-------|-----|
| OAKW2.1, OAKWEG3.1 | 0,002 | 0,007 | 150 |
| | | | - |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 |
|---------|--------------------|
| Humus | OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | |
|----------|------------------------------------|--|--|
| HFA | D9.1.6.7 | | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhana | I:4. |
|--|--------------|
| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
| Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS1.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100~ml HNO $_3~\text{und}$ 25~ml HCl im 5~l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10~ml Salpetersäure (HNO3) im 2~l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO₃ im 1000 ml Glas-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H₂O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS1.1 | 3 |

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO3 in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H2O auffüllen.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO₃ mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | |
|------------------|-------------|
| | |
| Blank | 0 μg/l Cd |
| KWSM1 | 0,1 μg/l Cd |
| KWSM2 | 0,2 μg/l Cd |
| KWSM3 | 0,5 μg/l Cd |
| KWSM4 | 1 μg/l Cd |
| KWSM5 | 2 μg/l Cd |

| Kontrollstandard | |
|------------------|--|
| K24MS | |
| 5 μg/l Cd | |

| Methode: | OAKWSM | OAKWEGSM | |
|-------------|-------------|-------------|--|
| Element: | Cd | Cd | |
| Masse: | 110,9042 | 110,9042 | |
| | | | |
| Messbereich | BG - OMG | BG – OMG | |
| [µg/l]: | 0,14 - 3000 | 0,35 - 7500 | |
| Standards: | Blank | Blank | |
| | KWSM1 | KWSM1 | |
| | KWSM2 | KWSM2 | |
| | KWSM3 | KWSM3 | |
| | KWSM4 | KWSM4 | |
| | KWSM5 | KWSM5 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS1.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- | Kollisions/Reaktions- | |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| | <u>zelle:</u> | <u>zelle:</u> | |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml | |
| | Gasfluss He: 4,5 ml | Gasfluss He: 4,5 ml | |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 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 | K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | ISE974, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 |
| | | \(\gamma_0\). |

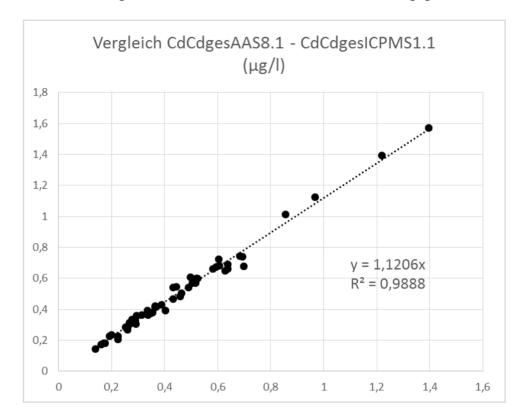
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cd Cdges ICP-MS CdCdgesICPMS1.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Königswasser-Aufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Cd Cdges ICP-MS CdCdgesICPMS1.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS2.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CADMIUM

01.11.2018

Datum:

| Untersuchungsmethode | | | BG | OMG |
|----------------------|------------------------------------|--|----|-----|
| ANULL | ANULL | | | 100 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser | ANULL | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | |
| HFA | D9.1.4.6 | | | |
| HFA-Code | D.5.3.1.2.1.0. | | • | |

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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | Lit.: |
|--|-------------|
| innung. | <u>Ditt</u> |
| Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| - | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS2.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0.5 ml Re, $0.5 \text{ ml Rh und } 2 \text{ ml HNO}_3 \text{ im } 100 \text{ ml PFA- Messkolben mit bidemin.}$ Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS2.1 | 3 | |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd

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

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S31.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO3 mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | | |
|------------------|--------------------------|--|--|
| Blank | 0 μg/l Cd | | |
| Wasser SM1 | $0.5 \mu\mathrm{g/l}$ Cd | | |
| Wasser SM2 | 1 μg/l Cd | | |
| Wasser SM3 | 2 μg/l Cd | | |
| Wasser SM4 | 5 μg/l Cd | | |
| Wasser SM5 | 10 μg/l Cd | | |
| Wasser SM6 | 20 μg/l Cd | | |

| <u>Kontrollstandard</u> |
|-------------------------|
| K25MS |
| 10 μg/l Cd |

| Methode: | WasserSM-1 |
|---------------|-------------|
| Element: | Cd |
| Masse: | 110,9042 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| $[\mu g/l]$: | 0,003 - 100 |
| Standards: | Wasser SM0 |
| | Wasser SM1 |
| | Wasser SM2 |
| | Wasser SM3 |
| | Wasser SM4 |
| | Wasser SM5 |
| | Wasser SM6 |
| | Wasser SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS2.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 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 | K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %. |

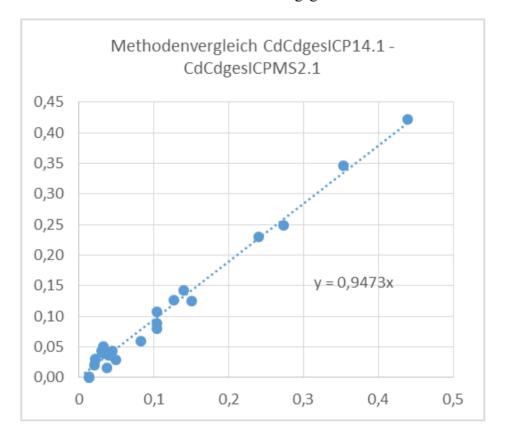
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cd Cdges ICP-MS CdCdgesICPMS2.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



<u>Cd</u>

Anhang Nr. 1 für Cd Cdges ICP-MS CdCdgesICPMS2.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CADMIUM

1: 01.06.2019

Datum:

| Untersuchungsmethode | | NG | BG | OMG |
|----------------------|------------------------------------|----|-------|-----|
| DAN2.2 | | | 0,004 | 100 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | DAN2.2 | | | |
| Wasser | | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | |
| HFA | D9.1.6.7 | | | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--------------|
| Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS4.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0.5 ml Re, $0.5 \text{ ml Rh und } 2 \text{ ml HNO}_3 \text{ im } 100 \text{ ml PFA- Messkolben mit bidemin.}$ Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS4.1 | 3 | |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd:

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

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO₃ mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

| Sta | <u>ndards</u> |
|---------|---------------|
| Blank | 0 μg/l Cd |
| DAN SM1 | 0,5 μg/l Cd |
| DAN SM2 | 1 μg/l Cd |
| DAN SM3 | 2 μg/l Cd |
| DAN SM4 | 5 μg/l Cd |
| DAN SM5 | 10 μg/l Cd |
| DAN SM6 | 20 μg/l Cd |

| <u>Kontrollstandard</u> |
|-------------------------|
| K26MS |
| 2 μg/l Cd |

| Methode: | DANSM-1 |
|-------------|-------------|
| Element: | Cd |
| Masse: | 110,9042 |
| | , |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/1]: | 0,008 - 200 |
| Standards: | DAN SM0 |
| | DAN SM1 |
| | DAN SM2 |
| | DAN SM3 |
| | DAN SM4 |
| | DAN SM5 |
| | DAN SM6 |
| | DAN SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cd | Cdges | ICP-MS | CdCdgesICPMS4.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 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 | K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %. |

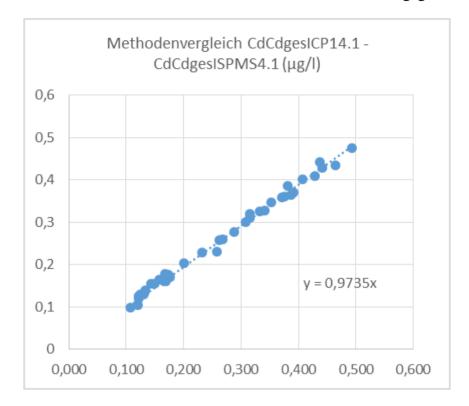
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cd Cdges ICP-MS CdCdgesICPMS4.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Cd Cdges ICP-MS CdCdgesICPMS4.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIIC2.3 | • | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CHLORID

UntersuchungsmethodeNGBGOMGANULLIC0,0030,00916,5

geeignet für:

| 8001811001011 | 25 | | |
|---------------|---------------------|--|--|
| Boden | GBL1.1, EXT12H2O1.1 | | |
| Humus | | | |
| Pflanze | | | |
| Wasser | ANULLIC | | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 |
|----------|------------------------------------|
| HFA | D13.2.4.1 |
| HFA-Code | 0714102 |

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. Zusätzlich wird durch einen CO₂-Suppressor der CO₂-Peak minimiert. 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 wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich und den niedrigen Messbereich (unterschiedliche quadratische Gleichungen) 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 IC2.2

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S17.4: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC2.2 | |

CI

1.6.2014

Datum:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIIC2.3 | - | 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 und Suppressor

IC-Liquid-Handling-Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

CO₂-Suppressor 853

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 µ1

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

Chemikalien:

Natriumhydrogencarbont, NaHCO₃

Natriumcarbonat, Na₂CO₃

Schwefelsäure, H₂SO₄ konz.

Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 1-Messkolben werden 0,678 g Na₂CO₃ , sowie 0,084 g Na₂HCO₃

eingewogen und mit H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: a. 1 Liter H₂O demin. reinst werden mit 3 ml H₂SO₄ konz. und 2,52 g

Oxalsäure versetzt. b. H₂O demin. reinst

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Cl: 1 g/l Chlorid als Natriumchlorid => 1 g/l Cl

Stammlösung I: Je 1 ml SO₄-, NO₃-, NO₂-, und PO₄-Stammlösung und je 0,5 ml Cl- und F-

Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H₂O demin auf 100 ml

aufgefüllt.

 \Rightarrow 0,01 g/l SO₄, NO₃, NO₂, PO₄, und 0,005 g/l Cl, F

CI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIIC2.3 | - | 3 |

Haltbarkeit:

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

| | Kontrollstandards |
|-------|-------------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l Cl |
| K2IC: | 0,1 mg/l Cl |

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.4) 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 IC2.2 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------|---------|---|
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | K1IC (2,0 mg/l Cl), K2IC (0,1 mg/l Cl), Messung |
| | | nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC mit- |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

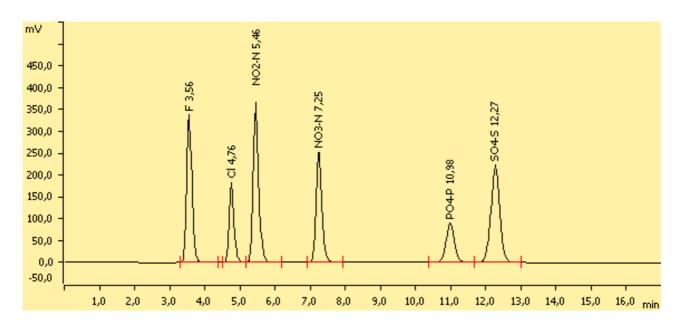
Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Chlorid-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

CI

| Anhang Nr. | 1 | für | Cl | Cl | IC | CICIIC2.3 |
|------------|---|-----|----|----|----|-----------|
| O | | | | | | |

Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten:



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIIC3.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CHLORID

C

20.12.2015

Datum:

| Untersuchur | ngsmethode | NG | BG | OMG |
|---------------|---|-------|-------|------|
| ANULLIC | | 0,002 | 0,008 | 15,0 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser | ANULLIC | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 u. 2 | | | |
| HFA | D13.2.4.1 | | | |
| HFA-Code | D:7:1:4:1:-1:2: | | | |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Anionen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Anionen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine Natriumcarbonat/ Hydrogencarbonatlösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein 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 1,00 ppm) wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (Kurventyp: Kubisch, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: Kubisch Gewichtung 1/Konzentration) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden Anund Kationen parallel bestimmt.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Anionensäule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC3.1

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S29.1: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC3.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIIC3.1 | - | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

2 Compact IC Flex- Anlagen Fa. Metrohm, bestehend aus:

Compact IC Flex 1 Anionen mit MSM Suppressor und MCS-Suppressor

Compact IC Flex 2 Kationen

IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor

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: MagIC-Net3.1

Chemikalien:

Natriumhydrogencarbont, NaHCO₃ Natriumcarbonat, Na₂CO₃ Schwefelsäure, H₂SO₄ konz. Oxalsäuredihydrat, C₂H₂O₄*2H₂O

Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 l-Messkolben werden 0,678 g Na₂CO₃, sowie 0,084 g Na₂HCO₃

eingewogen und mit H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: 1 Liter H₂O demin. reinst werden mit 3 ml H₂SO₄ konz. und 0,27g Oxalsäure

versetzt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Cl: 1 g/l Chlorid als Natriumchlorid => 1 g/l Cl

Stammlösung I: Je 1 ml SO₄-, NO₃-, NO₂-, und PO₄-Stammlösung und je 0,5 ml Cl- und F-

Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H₂O demin auf 100 ml

aufgefüllt.

 \Rightarrow 0,01 g/l SO₄, NO₃, NO₂, PO₄, und 0,005 g/l Cl, F

Haltbarkeit:

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

CI

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| Cl | Cl | IC | CICIIC3.1 | - | 3 |

| | <u>Kontrollstandards</u> |
|-------|--------------------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l Cl |
| K2IC: | 0,1 mg/l Cl |

CI

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S29.1) mit insgesamt 18 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 IC3.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--------------------------|---------|---|
| Kontrollstandard QKSt1.1 | | K1IC (2,0 mg/l Cl), K2IC (0,1 mg/l Cl), Messung |
| | | nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial QStM1.1 | | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE3IC mit- |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

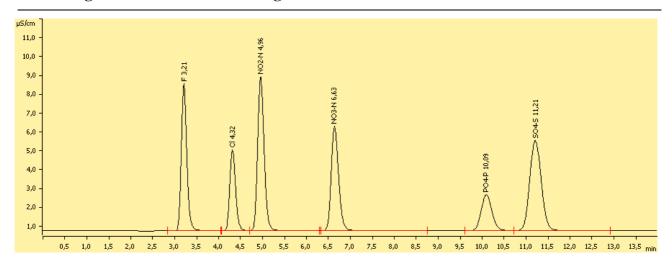
Auswertung/Datendokumentation:

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Chlorid-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

Anhang Nr. 1 für Cl Cl IC ClCIIC3.1

Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten:



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Co | Coges | ICP(sim) | CoCogesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KOBALT

Co

01.08.2014

Datum:

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-------|-------|-----|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 | 0,226 | 0,762 | 150 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
|---------|--|
| Humus | OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 | |
|----------|----------------------------------|--|
| HFA | D15.1.6.5 | |
| 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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammen- | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| setzung Kurzanleitung ICP5.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Co | Coges | ICP(sim) | CoCogesICP22.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

ElementFormGerätMethoden-Nr.SeiteCoCogesICP(sim)CoCogesICP22.13

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| KW 0 | 0 μg/l Co |
| KW 1 | 100 μg/l Co |
| KW 2 | 200 μg/l Co |
| KW 3 | 500 μg/l Co |
| KW 4 | 300 μg/l Co |
| KW 5 | 400 μg/l Co |
| KW 6 | 600 μg/l Co |
| KW 7 | 800 μg/l Co |
| KW 8 | 1000 μg/l Co |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 100 μg/l Co |

| Methode: | OAKW2.1Boden |
|-------------------|-------------------------------|
| <u>ivieulode:</u> | OAKWEG2.1Boden |
| | OAKWEG2.1Boden |
| | OAKWEG2.2Boden |
| | OAKWEGS.1Bodell |
| | OAKW1.111umus OAKW1.2Humus |
| | |
| F1 4 | OAKW2.1Humus |
| Element: | Co |
| Wellenlänge: | 230.786 |
| | 50.016 |
| Messbereich | BG – OMG |
| [μg/l]: | |
| Standards: | Blank |
| | KW 1 |
| | KW 2 |
| | KW 3 |
| | KW 4 |
| | KW 5 |
| | KW 6 |
| | KW 7 |
| | KW 8 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 5 |
| | |
| | Untergrund- |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 4 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 16 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | r ixcializaili. Z |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Co | Coges | ICP(sim) | CoCogesICP22.1 | 4 |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H_2O bidemin. aufgefüllt.

Co

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Co-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Co | Coges | ICP(sim) | CoCogesICP24.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KOBALT

Co

01.07.2016

Datum:

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-----|-----|------|
| EXTEDTA1.1 | 1,4 | 4,5 | 4000 |
| | | | |

geeignet für:

| Boden | EXTEDTA1.1 |
|---------|------------|
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 | |
|----------|----------------------------------|--|
| HFA | D15.1.5.4 | |
| 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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S28.1: Geräteparameter und Standardzusammen- | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| setzung Kurzanleitung ICP5.1 | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Co | Coges | ICP(sim) | CoCogesICP24.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) $(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 * 2H_2O)$

Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung

gegeben und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

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

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S28.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S28.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|--------|------------------|
| EDTA 0 | 0 μg/l Co |
| EDTA 1 | 200 μg/l Co |
| EDTA 2 | 500 μg/l Co |
| EDTA 3 | 2000 μg/l Co |
| EDTA 4 | 4000 μg/l Co |
| EDTA 5 | 1000 μg/l Co |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K23 | 500 μg/l Co |

Co

| Methode: | EXTEDTA1.1 |
|--------------|--------------------|
| Element: | Co |
| Wellenlänge: | 230.786 |
| | |
| Messbereich | BG – OMG |
| [µg/l]: | |
| Standards: | EDTA 0 |
| | EDTA 1 |
| | EDTA 2 |
| | EDTA 3 |
| | EDTA 4 |
| | EDTA 5 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 5 |
| | |
| | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 4 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 15 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 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 15 Proben und | |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte | |
| | | Abweichung 5 % | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %. | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Co | Coges | ICP(sim) | CoCogesICP24.1 | 4 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Co-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element Form | | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------------------|-------|--------|-----------------|-------|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS1.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KOBALT

Untersuchungsmethode

OAKW2.1, OAKWEG3.1

Datum: 01.11.2018

BG

0.006

OMG

700

NG

0.002

| geeignet für: | | | |
|---------------|--------------------|--|--|
| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 | | |
| Humus | OAKW2.1 | | |
| Pflanze | | | |
| Wasser | | | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | |
|----------|------------------------------------|--|
| HFA | D15.1.6.9 | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--------------|
| Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element Form | | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------------------|----|-------|--------|-----------------|-------|--|
| | Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS1.1 | 2 | |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10~ml Salpetersäure (HNO3) im 2~l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO₃ im 1000 ml Glas-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H₂O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

| Element Form | | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------------------|-------|--------|-----------------|-------|
| Со | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS1.1 | 3 |

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO3 in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H2O auffüllen.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO₃ mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| | |
| Blank | 0 μg/l Co |
| KWSM1 | 20 μg/l Co |
| KWSM2 | 1 μg/l Co |
| KWSM3 | 2 μg/l Co |
| KWSM4 | 5 μg/l Co |
| KWSM5 | 10 μg/l Co |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--|
| K24MS | |
| 5 μg/l Co | |

| Methode: | OAKWSM | OAKWEGSM | |
|-------------|--------------|-------------|--|
| Element: | Co | Со | |
| Masse: | 58,9332 | 58,9332 | |
| | | | |
| Messbereich | BG - OMG | BG - OMG | |
| [µg/l]: | 0,12 - 14000 | 0,3 - 35000 | |
| Standards: | Blank | Blank | |
| | KWSM1 | KWSM1 | |
| | KWSM2 | KWSM2 | |
| | KWSM3 | KWSM3 | |
| | KWSM4 | KWSM4 | |
| | KWSM5 | KWSM5 | |

| Element Form Gerät | | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|--------------------|-------|--------|-----------------|-------|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS1.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> | zelle: |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml | Gasfluss He: 4,5 ml |

Co

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 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 | K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | ISE974, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 |
| | | \(\gamma_0\). |

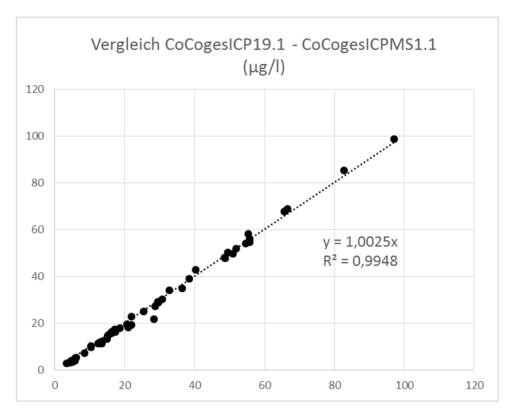
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Co-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Co Coges ICP-MS CoCogesICPMS1.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Königswasser-Aufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Co Coges ICP-MS CoCogesICPMS1.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|-------------|-------|--------|-----------------|-------|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS2.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

COBALT

Datum: 01.11.2018

| Untersuchur | ngsmethode | NG | BG | OMG |
|---|-----------------|-------|-------|-----|
| ANULL | | 0,002 | 0,007 | 100 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser | ANULL | | | |
| Methodenver | rweise: | | | |
| Norm In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | | |
| HFA | D15.1.4.5 | | | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| <u>Anhang:</u> | <u>Lit.:</u> |
|--|--------------|
| Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Со | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS2.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0.5 ml Re, $0.5 \text{ ml Rh und } 2 \text{ ml HNO}_3 \text{ im } 100 \text{ ml PFA- Messkolben mit bidemin.}$ Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS2.1 | 3 | |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Co:

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

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO3 mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | | |
|------------------|-------------|--|--|
| Blank | 0 μg/l Co | | |
| Wasser SM1 | 0,5 μg/l Co | | |
| Wasser SM2 | 1 μg/l Co | | |
| Wasser SM3 | 2 μg/l Co | | |
| Wasser SM4 | 5 μg/l Co | | |
| Wasser SM5 | 10 μg/l Co | | |
| Wasser SM6 | 20 μg/l Co | | |

| | Kontrollstandard |
|---------------|------------------|
| K25M 20 μg | |

| Methode: | WasserSM-1 |
|-------------|-------------|
| Element: | Со |
| Masse: | 58,9332 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/l]: | 0,007 - 100 |
| Standards: | Wasser SM0 |
| | Wasser SM1 |
| | Wasser SM2 |
| | Wasser SM3 |
| | Wasser SM4 |
| | Wasser SM5 |
| | Wasser SM6 |
| | Wasser SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS2.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

Co

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 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 | K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %. |

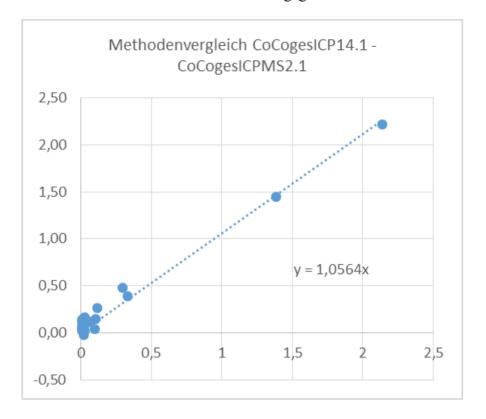
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Co-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Co Coges ICP-MS CoCogesICPMS2.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Co Coges ICP-MS CoCogesICPMS2.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

COBALT

Datum: 01.06.2019

| Untersuchur | ngsmethode | NG | BG | OMG |
|---------------|------------------------------------|-------|-------|-----|
| DAN2.2 | | 0,003 | 0,008 | 100 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | DAN2.2 | | | |
| Wasser | | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | |
| HFA | D15.1.6.9 | | | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--------------|
| Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS4.1 | 2 | |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0.5 ml Re, $0.5 \text{ ml Rh und } 2 \text{ ml HNO}_3 \text{ im } 100 \text{ ml PFA- Messkolben mit bidemin.}$ Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS4.1 | 3 | |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Co:

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

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO₃ mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

| Sta | ndards |
|---------|-------------|
| Blank | 0 μg/l Co |
| DAN SM1 | 0,5 μg/l Co |
| DAN SM2 | 1 μg/l Co |
| DAN SM3 | 2 μg/l Co |
| DAN SM4 | 5 μg/l Co |
| DAN SM5 | 10 μg/l Co |
| DAN SM6 | 20 μg/l Co |

| <u>Kontrollstandard</u> |
|-------------------------|
| K26MS |
| 5 μg/l Co |

| Methode: | DANSM-1 |
|-------------|-------------|
| Element: | Со |
| Masse: | 58,9332 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/l]: | 0,016 - 200 |
| Standards: | DAN SM0 |
| | DAN SM1 |
| | DAN SM2 |
| | DAN SM3 |
| | DAN SM4 |
| | DAN SM5 |
| | DAN SM6 |
| | DAN SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Co | Coges | ICP-MS | CoCogesICPMS4.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

Co

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1

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 | | K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben | | |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte | | |
| | | Abweichung 5 % | | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | | |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %. | | |

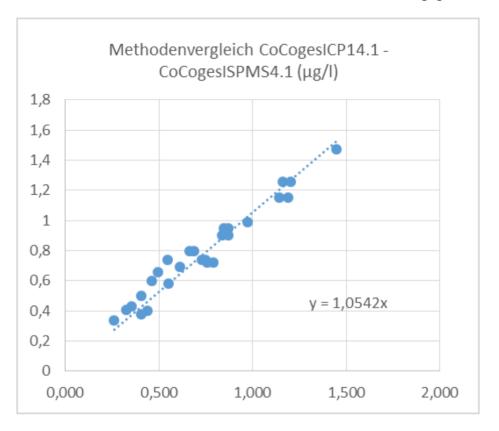
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Co-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Co Coges ICP-MS CoCogesICPMS4.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Co Coges ICP-MS CoCogesICPMS4.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP(sim) | CrCrgesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CHROM

Datum: 01.08.2014

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|------|------|------|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, | 0,66 | 2,20 | 1500 |
| OAKWEG3.1 | 0,00 | 2,20 | 1300 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
|---------|--|
| Humus | OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Kurzanleitung ICP5.1 | in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|----------|----------------|-------|--|
| Cr | Crges | ICP(sim) | CrCrgesICP22.1 | 2 | |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

As, Ba, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn:

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

ElementFormGerätMethoden-Nr.SeiteCrCrgesICP(sim)CrCrgesICP22.13

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| KW 0 | 0 μg/l Cr |
| KW 1 | 100 μg/l Cr |
| KW 2 | 200 μg/l Cr |
| KW 3 | 300 μg/l Cr |
| KW 4 | 500 μg/l Cr |
| KW 5 | 600 μg/l Cr |
| KW 6 | 800 μg/l Cr |
| KW 7 | 1000 μg/l Cr |
| KW 8 | 1500 μg/l Cr |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 100 μg/l Cr |

| Methode: | OAKW2.1Boden |
|-----------------|-------------------------------|
| <u>wiemode.</u> | OAKWEG2.1Boden |
| | OAKWEG2.2Boden |
| | OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden |
| | OAKW1.1Humus |
| | OAKW1.2Humus |
| | OAKW1.2Humus |
| Element: | Cr |
| Wellenlänge: | 267.716 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/l]: | |
| Standards: | Blank |
| | KW 1 |
| | KW 2 |
| | KW 3 |
| | KW 4 |
| | KW 5 |
| | KW 6 |
| | KW 7 |
| | KW 8 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 3 |
| | |
| | Untergrund- |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 3 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 19 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP(sim) | CrCrgesICP22.1 | 4 |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H_2O bidemin. aufgefüllt.

Cr

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cr-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP(sim) | CrCrgesICP24.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CHROM

Untersuchungsmethode

EXTEDTA1.1

BG

7,2

01.07.2016

OMG

4000

Datum:

NG

2,3

| geeignet für: | | |
|---------------|------------|--|
| Boden | EXTEDTA1.1 | |
| Humus | | |
| Pflanze | | |
| | | |

Methodenverweise:

Wasser

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|----------------------------------|
| HFA | D14.1.5.4 |
| 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.

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Sammelanhang S28.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICP5.1 | 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) | CrCrgesICP24.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) $(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 * 2H_2O)$

Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung

gegeben und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

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

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S28.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S28.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|--------|------------------|
| EDTA 0 | 0 μg/l Cr |
| EDTA 1 | 4000 μg/l Cr |
| EDTA 2 | 1000 μg/l Cr |
| EDTA 3 | 500 μg/l Cr |
| EDTA 4 | 2000 μg/l Cr |
| EDTA 5 | 200 μg/l Cr |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|----------|----------------|-------|--|
| Cr | Crges | ICP(sim) | CrCrgesICP24.1 | 3 | |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K23 | 500 μg/l Cr |

Cr

| Methode: | EXTEDTA1.1 |
|--------------|--------------------|
| Element: | Cr |
| Wellenlänge: | 205.560 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/l]: | |
| Standards: | EDTA 0 |
| | EDTA 1 |
| | EDTA 2 |
| | EDTA 3 |
| | EDTA 4 |
| | EDTA 5 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 5 |
| | |
| | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 7 |
| | Pixelanzahl: 1 |
| | Pos. rechts: 19 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 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 15 Proben und |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %. |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP(sim) | CrCrgesICP24.1 | 4 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cr-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS1.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CHROM

Untersuchungsmethode

OAKW2.1, OAKWEG3.1

Datum: 01.11.2018

OMG

700

BG

0.027

NG

0.009

| geeignet für: | | | | |
|---------------|--------------------|--|--|--|
| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 | | | |
| Humus | OAKW2.1 | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser | | | | |

Methodenverweise:

| Norm | n Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | |
|----------|-----------------------------------|--|--|
| HFA | D14.1.6.8 | | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Ouadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--------------|
| Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|---|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS1.1 | 2 | Ì |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10~ml Salpetersäure (HNO3) im 2~l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO₃ im 1000 ml Glas-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H₂O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS1.1 | 3 |

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO3 in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H2O auffüllen.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO₃ mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, in die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

| | Standards | |
|-------|-----------|----------------|
| | | |
| Blank | | 0 μg/l Cr |
| KWSM1 | | 20 μg/l Cr |
| KWSM2 | | 50 μg/l Cr |
| KWSM3 | | $2 \mu g/1 Cr$ |
| KWSM4 | | 5 μg/l Cr |
| KWSM5 | | 10 μg/l Cr |

| <u>Kontrollstandard</u> |
|-------------------------|
| K24MS |
| 5 μg/l Cr |

| Methode: | OAKWSM | OAKWEGSM |
|-------------|--------------|--------------|
| Element: | Cr | Cr |
| Masse: | 51,9405 | 51,9405 |
| | | |
| Messbereich | BG - OMG | BG – OMG |
| [µg/l]: | 0,54 - 14000 | 1,35 - 35000 |
| Standards: | Blank | Blank |
| | KWSM1 | KWSM1 |
| | KWSM2 | KWSM2 |
| | KWSM3 | KWSM3 |
| | KWSM4 | KWSM4 |
| | KWSM5 | KWSM5 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS1.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml | Gasfluss He: 4,5 ml |

Cr

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 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 | K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | ISE974, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 |
| | | %. |

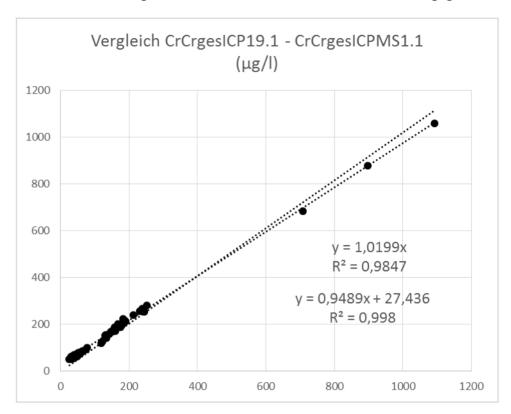
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cr-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cr Crges ICP-MS CrCrgesICPMS1.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Königswasser-Aufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Cr Crges ICP-MS CrCrgesICPMS1.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS2.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CHROM

01.11.2018

Datum:

| Untersuchungsmethode | | | BG | OMG |
|----------------------|------------------------------------|------|-------|------|
| ANULL | | 0,01 | 0,031 | 1000 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser | ANULL | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | |
| HFA D14.1.4.6 | | | | |
| HFA-Code | D·5·3·1·2·-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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--------------|
| Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS2.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

 $5\ ml\ Sc,\, 5\ ml\ Ge,\, 0,5\ ml\ Re,\, 0,5\ ml\ Rh\ und\, 2\ ml\ HNO_3\ im\, 100\ ml\ PFA$ - Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS2.1 | 3 |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cr:

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

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S31.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO3 mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | |
|------------------|-------------|--|
| Blank | 0 μg/l Cr | |
| Wasser SM1 | 0,5 μg/l Cr | |
| Wasser SM2 | 1 μg/l Cr | |
| Wasser SM3 | 2 μg/l Cr | |
| Wasser SM4 | 5 μg/l Cr | |
| Wasser SM5 | 10 μg/l Cr | |
| Wasser SM6 | 20 μg/l Cr | |

| | Kontrollstandard |
|------------------|------------------|
| K25MS 20 μg/l | |

| Methode: | WasserSM-1 |
|-------------|-------------|
| Element: | Cr |
| Masse: | 51,9405 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/l]: | 0,031 - 100 |
| Standards: | Wasser SM0 |
| | Wasser SM1 |
| | Wasser SM2 |
| | Wasser SM3 |
| | Wasser SM4 |
| | Wasser SM5 |
| | Wasser SM6 |
| | Wasser SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS2.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

Cr

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 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 | | K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial QStM1.1 | | WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %. |

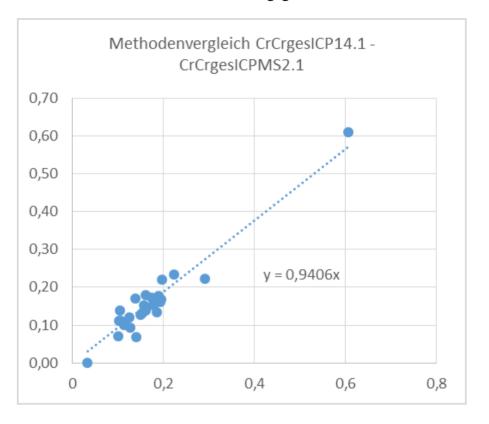
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cr-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cr Crges ICP-MS CrCrgesICPMS2.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



<u>Cr</u>

Anhang Nr. 1 für Cr Crges ICP-MS CrCrgesICPMS2.1

| _ | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| | Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

CHROM

C ...

Datum:

01.06.2019

| Untersuchungsmethode | | | BG | OMG |
|----------------------|------------------------------------|---|----|-----|
| DAN2.2 | DAN2.2 | | | 100 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | DAN2.2 | | | |
| Wasser | | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | |
| HFA | D14.1.6.8 | | | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--------------|
| Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS4.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0.5 ml Re, $0.5 \text{ ml Rh und } 2 \text{ ml HNO}_3 \text{ im } 100 \text{ ml PFA- Messkolben mit bidemin.}$ Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS4.1 | 3 |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cr:

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

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO₃ mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | |
|------------------|-------------|--|
| Blank | 0 μg/l Cr | |
| DAN SM1 | 0,5 µg/l Cr | |
| DAN SM2 | 1 μg/l Cr | |
| DAN SM3 | 2 μg/l Cr | |
| DAN SM4 | 5 μg/l Cr | |
| DAN SM5 | 10 μg/l Cr | |
| DAN SM6 | 20 μg/l Cr | |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--|
| K26MS | |
| 5 μg/l Cr | |

| Methode: | DANSM-1 |
|--------------------|-------------|
| Element: | Cr |
| Masse: | 51,9405 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [μ g/l]: | 0,026 - 200 |
| Standards : | DAN SM0 |
| | DAN SM1 |
| | DAN SM2 |
| | DAN SM3 |
| | DAN SM4 |
| | DAN SM5 |
| | DAN SM6 |
| | DAN SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cr | Crges | ICP-MS | CrCrgesICPMS4.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

Cr

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 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 | K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

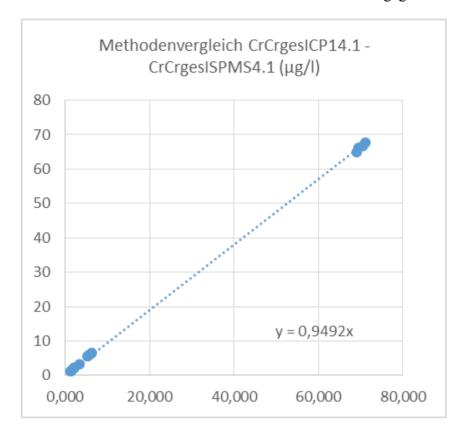
Die gemessenen Cr-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cr Crges ICP-MS CrCrgesICPMS4.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

<u>Cr</u>



Anhang Nr. 1 für Cr Crges ICP-MS CrCrgesICPMS4.1

Cr

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP(sim) | CuCugesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.08.2014

KUPFER

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-----|------|------|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, | 0,9 | 2,94 | 1500 |
| OAKWEG3.1 | 0,9 | 2,94 | 1300 |

geeignet für:

| <u> </u> | |
|----------|--|
| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
| Humus | OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|----------------------------------|
| HFA | D32.1.6.3 |
| 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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICP5.1 | 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) | CuCugesICP22.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

As, Ba, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn:

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

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

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP(sim) | CuCugesICP22.1 | 3 |

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| | |
| KW 0 | 0 μg/l Cu |
| KW 1 | 100 μg/l Cu |
| KW 2 | 200 μg/l Cu |
| KW 3 | 300 μg/l Cu |
| KW 4 | 400 μg/l Cu |
| KW 5 | 600 μg/l Cu |
| KW 6 | 800 μg/l Cu |
| KW 7 | 1000 μg/l Cu |
| KW 8 | 1500 μg/l Cu |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 100 μg/l Cu |

| OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW7. VW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | Methode: | OAKW2.1Boden |
|---|-----------------|------------------|
| OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus Element: Wellenlänge: 324.754 Messbereich [µg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | <u>wiemode.</u> | 0 |
| OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus Element: Wellenlänge: BG – OMG [µg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | |
| OAKW1.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus Element: Wellenlänge: Standards: Messbereich [µg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | 0 |
| OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus Element: Wellenlänge: 324.754 Messbereich [μg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | |
| Element: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | |
| Wellenlänge: 324.754 Messbereich [µg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund-Korrektur: Pos. links: 1 | | |
| Messbereich [μg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | Element: | Cu |
| Messbereich [μg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | Wellenlänge: | 324.754 |
| [μg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | |
| Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | Messbereich | BG - OMG |
| KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | [µg/l]: | |
| KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | Standards: | Blank |
| KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | KW 1 |
| KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | KW 2 |
| KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | KW 3 |
| KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | KW 4 |
| KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | KW 5 |
| KW 8 | | KW 6 |
| Bemerkungen: Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | KW 7 |
| Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | | KW 8 |
| Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 1 | Bemerkungen: | Fensterweite: 20 |
| Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 | | Pixelbreite: 2 |
| <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 | | |
| <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 | | |
| <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 | | Untergrund- |
| Pos. links: 1 | | |
| Pivalanzahl· 1 | | |
| TI IACIAIIZAIII. I | | Pixelanzahl: 1 |
| Pos. rechts: 16 | | Pos. rechts: 16 |
| Pixelanzahl: 1 | | Pixelanzahl: 1 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP(sim) | CuCugesICP22.1 | 4 |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit $_2$ O bidemin. aufgefüllt.

Cu

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cu-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP(sim) | CuCugesICP24.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KUPFER

•

01.07.2016

Datum:

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-----|------|------|
| EXTEDTA1.1 | 9,9 | 29,8 | 4000 |
| | | | |

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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S28.1: Geräteparameter und | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Standardzusammen- | Weinheim, 2002 |
| setzung | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Kurzanleitung ICP5.1 | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| | Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP(sim) | CuCugesICP24.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μ l, 1000 μ l und 5000 μ l Varipetten, sowie 250 μ l, 500 μ l und 1000 μ l Pipetten der Fa.

Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) $(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 * 2H_2O)$

Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung

gegeben und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

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

Standardlösungen:

Die Herstellung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S28.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S28.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|--------|------------------|
| EDTA 0 | 0 μg/l Cu |
| EDTA 1 | 200 μg/l Cu |
| EDTA 2 | 4000 μg/l Cu |
| EDTA 3 | 1000 μg/l Cu |
| EDTA 4 | 500 μg/l Cu |
| EDTA 5 | 2000 μg/l Cu |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP(sim) | CuCugesICP24.1 | 3 |

| Kontrollstandard | |
|------------------|-------------|
| K23 | 500 μg/l Cu |

Cu

| Methode: | EXTEDTA1.1 |
|--------------|--------------------|
| Element: | Cu |
| Wellenlänge: | 324.754 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/l]: | |
| Standards: | EDTA 0 |
| | EDTA 1 |
| | EDTA 2 |
| | EDTA 3 |
| | EDTA 4 |
| | EDTA 5 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 19 |
| | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 1 |
| | |
| | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 3 |
| | Pixelanzahl: 1 |
| | Pos. rechts: 18 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 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 15 Proben und |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung QWM1.2 | | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial QStM1.1 | | Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %. |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP(sim) | CuCugesICP24.1 | 4 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cu-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| _ | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| ĺ | Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS1.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KUPFER

Datum: 01.11.2018

| Untersuchur | ngsmethode | NG | BG | OMG | |
|--------------------|-----------------|----|-------|-------|-----|
| OAKW2.1, OAKWEG3.1 | | | 0,007 | 0,021 | 700 |
| geeignet für: | | | | | |
| Dadan | OARW21 OARWEC21 | | | | |

| Boden | UAKW2.1, UAKWEG3.1 | | |
|---------------|--------------------|--|--|
| Humus OAKW2.1 | | | |
| Pflanze | | | |
| Wasser | | | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | |
|----------|------------------------------------|--|
| HFA | D32.1.6.10 | |
| HFA-Code | D;5;3;1;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Ouadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--------------|
| Anhang 1: Methodenvegleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS1.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100~ml HNO $_3~\text{und}$ 25~ml HCl im 5~l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10~ml Salpetersäure (HNO3) im 2~l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO₃ im 1000 ml Glas-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H₂O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS1.1 | 3 |

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO3 in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H2O auffüllen.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO₃ mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| D1 1 | 0 /1 0 |
| Blank | 0 μg/l Cu |
| KWSM1 | 5 μg/l Cu |
| KWSM2 | 10 μg/l Cu |
| KWSM3 | 20 μg/l Cu |
| KWSM4 | 1 μg/l Cu |
| KWSM5 | 2 μg/l Cu |

| Kontrollstandard | |
|------------------|--|
| K24MS | |
| 5 μg/l Cu | |

| Methode: | OAKWSM | OAKWEGSM |
|-------------|--------------|--------------|
| Element: | Cu | Cu |
| Masse: | 62,9296 | 62,9296 |
| | | |
| Messbereich | BG - OMG | BG - OMG |
| [µg/l]: | 0,42 - 14000 | 1,05 - 35000 |
| Standards: | Blank | Blank |
| | KWSM1 | KWSM1 |
| | KWSM2 | KWSM2 |
| | KWSM3 | KWSM3 |
| | KWSM4 | KWSM4 |
| | KWSM5 | KWSM5 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS1.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml | Gasfluss He: 4,5 ml |

Cu

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 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 | K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | ISE974, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 |
| | | \(\gamma_0\). |

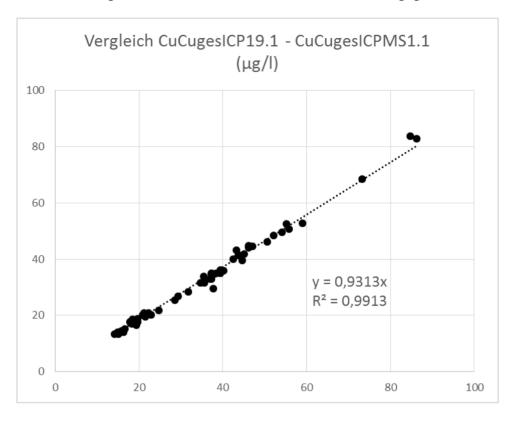
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cu-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cu Cuges ICP-MS CuCugesICPMS1.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Königswasser-Aufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Cu Cuges ICP-MS CuCugesICPMS1.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS2.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KUPFER

: 01.11.2018

Datum:

| Untersuchur | ngsmethode | NG | BG | OMG |
|---------------|------------------------------------|-------|-------|-----|
| ANULL | | 0,004 | 0,011 | 100 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser ANULL | | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | |
| HFA | D32.1.4.7 | | | |
| HFA-Code | D:5:3:1:2:-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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | Lit.: |
|--|-------|
| Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS2.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0.5 ml Re, $0.5 \text{ ml Rh und } 2 \text{ ml HNO}_3 \text{ im } 100 \text{ ml PFA- Messkolben mit bidemin.}$ Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS2.1 | 3 | |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

<u>Cu</u>

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

Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S31.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO3 mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | |
|------------------|-------------|--|
| Blank | 0 μg/l Cu | |
| Wasser SM1 | 0,5 μg/l Cu | |
| Wasser SM2 | 1 μg/l Cu | |
| Wasser SM3 | 2 μg/l Cu | |
| Wasser SM4 | 5 μg/l Cu | |
| Wasser SM5 | 10 μg/l Cu | |
| Wasser SM6 | 20 μg/l Cu | |

| <u>Kontrollstandard</u> |
|-------------------------|
| K25MS |
| 20 μg/l Cu |

| Methode: | WasserSM-1 |
|---------------|-------------|
| Element: | Cu |
| Masse: | 62,9296 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| $[\mu g/l]$: | 0,011 - 100 |
| Standards: | Wasser SM0 |
| | Wasser SM1 |
| | Wasser SM2 |
| | Wasser SM3 |
| | Wasser SM4 |
| | Wasser SM5 |
| | Wasser SM6 |
| | Wasser SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS2.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|
| | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

Cu

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 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 | K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %. |

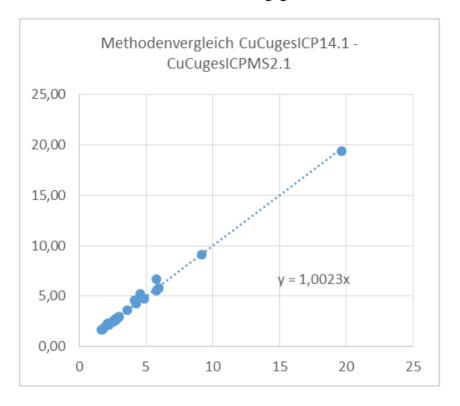
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cu-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cu Cuges ICP-MS CuCugesICPMS2.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Cu Cuges ICP-MS CuCugesICPMS2.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KUPFER

Datum: 01.06.2019

| Untersuch | nungsmethode | NG | BG | OMG | |
|---|----------------|-------|-------|-----|--|
| DAN2.2 | | 0,007 | 0,022 | 700 | |
| geeignet fü | ır: | | | | |
| Boden | | | | | |
| Humus | | | | | |
| Pflanze | Pflanze DAN2.2 | | | | |
| Wasser | Wasser | | | | |
| Methodenverweise: | | | | | |
| Norm In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | | | | | |
| HFA | | | | | |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

HFA-Code D;5;3;1;2;-1;0;

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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Ouadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--------------|
| Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS | |
| Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |
| | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS4.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO3 im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|--|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS4.1 | 3 | |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cu:

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

Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO₃ mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | | | |
|------------------|-------------|--|--|--|
| Blank | 0 μg/l Cu | | | |
| DAN SM1 | 0,5 μg/l Cu | | | |
| DAN SM2 | 1 μg/l Cu | | | |
| DAN SM3 | 2 μg/l Cu | | | |
| DAN SM4 | 5 μg/l Cu | | | |
| DAN SM5 | 10 μg/l Cu | | | |
| DAN SM6 | 20 μg/l Cu | | | |

| Kontrollst | andard |
|---------------------|--------|
| K26MS 10 μg/l Cu | |

| Methode: | DANSM-1 |
|-------------|--------------|
| Element: | Cu |
| Masse: | 62,9296 |
| | |
| Messbereich | BG - OMG |
| [µg/l]: | 0,044 - 1400 |
| Standards: | DAN SM0 |
| | DAN SM1 |
| | DAN SM2 |
| | DAN SM3 |
| | DAN SM4 |
| | DAN SM5 |
| | DAN SM6 |
| | DAN SM7 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Cu | Cuges | ICP-MS | CuCugesICPMS4.1 | 4 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- | |
|--------------|----------------------------------|--|
| | <u>zelle:</u> | |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml | |
| | Gasfluss He: 4,5 ml | |

Cu

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 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 | | K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben | | |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte | | |
| | | Abweichung 5 % | | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | | |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %. | | |

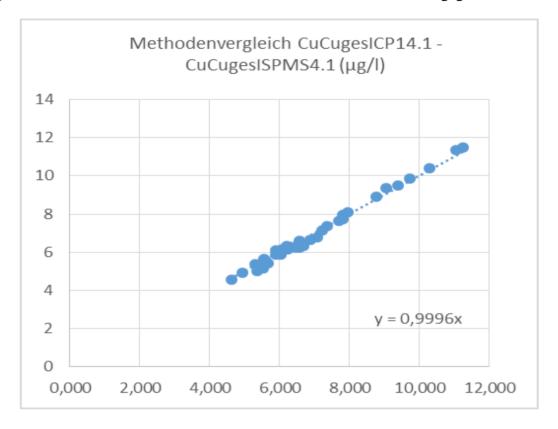
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cu-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Anhang Nr. 1 für Cu Cuges ICP-MS CuCugesICPMS4.1

Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden



Anhang Nr. 1 für Cu Cuges ICP-MS CuCugesICPMS4.1

| _ | Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|----------------------------|--------------|------|--------|--------------|-----------|-------|
| | \mathbf{F} | F | IC | FFIC2.3 | - | 1 |
| Elementbestimmungsmethode: | | | Datum: | 1.6.2014 | | |

FLUORID

Unterguehungemethede

HFA-Code

| Untersuch | lungsmetnode | NG | BG | OMG | | | |
|--------------|------------------------------------|-------|-------|------|--|--|--|
| ANULLIC | | 0,006 | 0,020 | 11,0 | | | |
| geeignet für | r: | | | | | | |
| Boden | GBL1.1, EXT12H2O1.1 | | | | | | |
| Humus | | | | | | | |
| Pflanze | | | | | | | |
| Wasser | ANULLIC | | | | | | |
| Methodenv | verweise: | | | | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 | | | | | | |
| HFA | D20.2.4.1 | | | | | | |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

0714102

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 Austausch-Prozeß 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/ Hydrogencarbonat-Lösung 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. Zusätzlich wird durch einen CO₂-Suppressor der CO₂-Peak minimiert. 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 wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich und den niedrigen Messbereich (unterschiedliche quadratische Gleichungen) 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 IC2.2

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S17.4: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC2.2 | _ |

F

NIC

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| F | F | IC | FFIC2.3 | • | 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 und Suppressor

IC-Liquid-Handling Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

CO₂-Suppressor 853

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:

Natriumhydrogencarbont, NaHCO₃

Natriumcarbonat, Na₂CO₃

Schwefelsäure, H₂SO₄ konz.

Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 1 Messkolben werden 0,678 g Na₂CO₃ sowie 0,084 g Na₂HCO₃

eingewogen und mit H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: a. 1 Liter H₂O demin. reinst werden mit 3 ml H₂SO₄ konz. und 2,52 g

Oxalsäure versetzt. b. H₂O demin. reinst

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l F: 1 g/l Fluorid als Natriumfluorid \Rightarrow 1 g/l F

Stammlösung I: je 1 ml SO₄-, NO₃-, NO₂-, und PO₄-Stammlösung und je 0,5 ml Cl- und F-

Stammlösung werden in einen 100 ml-Meßkolben mit H₂O demin auf 100 ml

aufgefüllt

=> 0,01 g/l SO₄, NO₃, NO₂, PO₄, und 0,005 g/l Cl, F

Haltbarkeit:

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

F

| | Kontrollstandards |
|-------|-------------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l F |
| K2IC: | 0,1 mg/l F |

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.4) 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 Ursachen 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 IC2.2 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

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

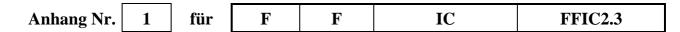
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|------------------------|---------|---|
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | K1IC (2,0 mg/l F), K2IC (0,1 mg/l F), Messung nach |
| | | der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 |
| | | % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC mit- |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

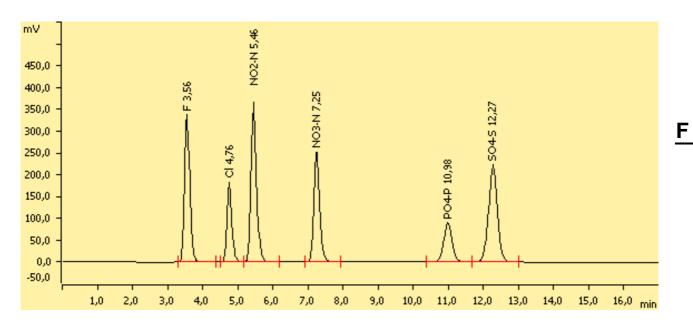
Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Fluorid-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

F



Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| F | F | IC | FFIC3.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

FLUORID

| Untersuchun | gsmethode | NG | BG | OMG | | |
|---------------|---|-------|-------|------|--|--|
| ANULLIC | | 0,004 | 0,015 | 10,0 | | |
| geeignet für: | | | | | | |
| Boden | | | | | | |
| Humus | | | | | | |
| Pflanze | | | | | | |
| Wasser | ANULLIC | | | | | |
| Methodenver | weise: | | | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 u. 2 | | | | | |
| 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 Austausch-Prozeß 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/ Hydrogencarbonat-Lösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein 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 1,00 ppm) wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (Kurventyp: Kubisch, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: Kubisch Gewichtung 1/Konzentration) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden An- und Kationen parallel bestimmt.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Anionensäule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC3.1

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S29.1: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC3.1 | |

F

Datum:

20.12.2015

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| F | F | IC | FFIC3.1 | - | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

2 Compact IC Flex- Anlagen Fa. Metrohm, bestehend aus:

Compact IC Flex 1 Anionen mit MSM Suppressor und MCS-Suppressor

Compact IC Flex 2 Kationen

IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor

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: MagIC-Net3.1

Chemikalien:

Natriumhydrogencarbont, NaHCO₃ Natriumcarbonat, Na₂CO₃ Schwefelsäure, H₂SO₄ konz. Oxalsäuredihydrat, C₂H₂O₄*2H₂O

Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 1 Messkolben werden 0,678 g Na₂CO₃ sowie 0,084 g Na₂HCO₃

eingewogen und mit H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: 1 Liter H₂O demin. reinst werden mit 3 ml H₂SO₄ konz. und 0,27g Oxalsäure

versetzt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l F: 1 g/l Fluorid als Natriumfluorid \Rightarrow 1 g/l F

Stammlösung I: je 1 ml SO₄-, NO₃-, NO₂-, und PO₄-Stammlösung und je 0,5 ml Cl- und F-

Stammlösung werden in einen 100 ml-Meßkolben mit H₂O demin auf 100 ml

aufgefüllt

=> 0,01 g/l SO₄, NO₃, NO₂, PO₄, und 0,005 g/l Cl, F

Haltbarkeit:

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

| | Kontrollstandards |
|-------|-------------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l F |
| K2IC: | 0,1 mg/l F |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| F | F | IC | FFIC3.1 | - | 3 |

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S29.1) mit insgesamt 18 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 Ursachen 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 IC3.1 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 HE3IC mit- |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 % |

Auswertung/Datendokumentation:

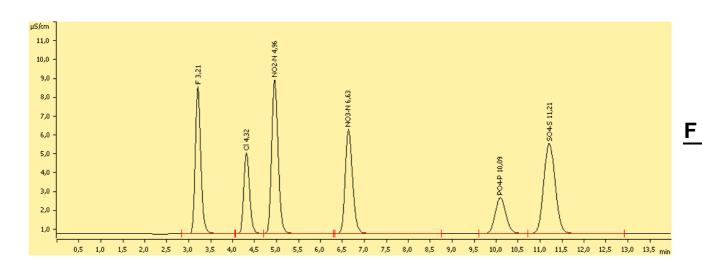
Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Fluorid-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

F

| Anhang Nr. 1 für | F | F | IC | FFIC3.1 |
|------------------|---|---|----|---------|
|------------------|---|---|----|---------|

Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

| Element Form | | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|--------------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP19.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

EISEN

| Untersuchungsmethode | | BG | OMG |
|----------------------|--------|--------|-----|
| OAKW2.1, OAKWEG3.1 | 0,0003 | 0,0009 | 400 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 |
|---------|--------------------|
| Humus | OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

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) |
| | D;4;2;2;1;-1;5 (271.441 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 10 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird für den Konzentrationsbereich bis 20 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Zur Vermeidung von Driften, zur Verbesserung der Präzision der Messung, sowie zur Eliminierung von Störungen bei der Zerstäubung der Proben durch unterschiedliche Viskosität, unterschiedliche Salz- und Säurekonzentrationen sowie durch Plasmaladungseffekte, wird bei der Messung ein Interner Standards verwendet.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled |
| Kurzanleitung ICP6.1 | Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

Fe

Datum:

01.01.2019

| Element | ent Form Gerät M | | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------------------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP19.2 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)

Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21

Positionen für Schwermetalle

PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)

Rechner mit Software QTEGRA

5000 ml Varipette, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard

Dilutor der Fa. Hamilton

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO3), 65 %, p.a.

Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

Lösungen:

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

Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml

65 %. HNO₃ p.a. versetzt und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke

aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Fe: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l Fe

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

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

Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Im folgenden wird nur die Herstellung der Fe-Standardlösungen beschrieben. Die Zugaben aller anderen Elemente, die sich auch in den beschriebenen Lösungen befinden, werden im Sammelanhang S33.1 beschrieben.

Standardlösung KW 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,125 ml des 10 g/l Fe enthaltenden

| F | e |
|---|---|
| | C |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|----------------------|------------|--|--|---------------------|--|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP19.2 | 3 | |
| | | Elemente gegeben (siehe Sa %igen HNO ₃ p.a. versetzt und => 50 μg/l Cd, Co, Cr, Cu und | e entsprechenden Mengen der mmelanhang <i>S33.1</i>), mit 7,5 ml mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. d Ni, 200 µg/l Pb und Zn, 2 mg/l M 10 mg/l P, 20 mg/l Ca und 200 mg/ | der 65 In, Na, S | |
| Standardlösung KW 2: | | In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,25 ml des 10 g/l Fe enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang <i>S33.1</i>), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO ₃ p.a. versetzt und mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | | | |
| | | | und Ni, 500 µg/l Pb und Zn, 1 : 10 mg/l Fe, Mn und Na, 50 mg/l C | | |
| Standardlö | sung KW 3: | ICP-Konzentrates, sowie di | n werden 5 ml des 10 g/l Fe enthate entsprechenden Mengen der melanhang <i>S33.1</i>), mit 7,5 ml der 6 O bidemin. aufgefüllt. | anderen | |
| | | | und Ni, 1000 μg/l Pb und Zn, 0,5 i, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K | _ | |
| Standardlösung KW 4: | | In einen 250 ml PFA-Kolben werden 2,5 ml des 10 g/l Fe enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang <i>S33.1</i>), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO ₃ p.a. versetzt und mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | | | |
| | | , — | Ni, 2000 μg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 1 | | |
| Standardlösung KW 5: | | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 1,25 ml des 10 g/l Fe enthate entsprechenden Mengen der melanhang <i>S33.1</i>), mit 7,5 ml der 6 O bidemin. aufgefüllt. | anderen | |

=> 1000 $\mu g/l$ Cu und Ni, 4000 $\mu g/l$ Pb und Zn, 2 mg/l K und P, 5 mg/l Mn, 6 mg/l Na, 10 mg/l Al und S, 50 mg/l Fe und Mg, 100 mg/l Ca.

| Element | Form | Gerät Methoden-Nr | | Seite |
|---------|-------|-------------------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP19.2 | 4 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Fe auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S33.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> | | |
|-------|------------------|--|--|
| | | | |
| Blank | 0,0 mg/l Fe | | |
| KW 1 | 5,0 mg/l Fe | | |
| KW 2 | 10,0 mg/l Fe | | |
| KW 3 | 200,0 mg/l Fe | | |
| KW 4 | 100,0 mg/l Fe | | |
| KW 5 | 50,0 mg/l Fe | | |

| Kontrollstandard | |
|------------------|--------------|
| K24 | 10,0 mg/l Fe |

| Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus |
| | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden |
| Element: | Fe | Fe | Fe |
| Wellenlänge: | 238.204 | 238.204 | 271.441 |
| Plasma- | axial | radial | radial |
| beobachtung: | | | |
| Messbereich | BG-5 | 5 - 50 | 50 - 200 |
| [mg/l]: | | | |
| Standards: | Blank | KW 1 | KW 3 |
| | KW 1 | KW 2 | KW 4 |
| | | KW 5 | KW 5 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 | Fensterweite: 20 | Fensterweite: 14 |
| | Pixelbreite: 1 | Pixelbreite: 1 | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 3 |
| | TIntanama 1 | TIntonoma 1 | TIntanama 1 |
| | <u>Untergrund-</u> | <u>Untergrund-</u> | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: fixed | Pos. links: fixed | Pos. links: fixed |
| | Pos. rechts: fixed | Pos. rechts: fixed | Pos. rechts: fixed |
| | | | |

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO3 p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H2O bidemin. aufgefüllt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP6.1 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP19.2 | 5 |

Die Geräteparameter sind im Sammelanhang S33.1 zusammengestellt. Für die Bestimmung der Hauptelemente werden alle Proben mit dem Dilutor in PP-Röhrchen, (12 ml, Fa. Greiner Bio-One) 1:5 vorverdünnt. Proben die mit der Untersuchungsmethode OAKWEG3.1 aufgeschlossen wurden, werden mit dem Dilutor 1:10 vorverdünnt. Für der Bestimmung von Schwermetallen werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

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

Fe

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K24; 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 |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP19.2 | 6 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP20.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

EISEN

| Untersuchungsmethode | | BG | OMG |
|--|--------|--------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,0005 | 0,0017 | 15 |

geeignet für:

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

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|------------------------------------|
| HFA | D17.1.4.2, D17.1.5.3 und 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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Iris | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Advantage | Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S24.1: Geräteparameter und | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Standardzusammen- | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| setzung | Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | |

Fe

Datum:

01.05.2014

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP20.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μl, Varipette 100-1000 μl, Varipette 500-5000 μl sowie 250 μl, 500 μl und Fe

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 5 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S24.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Fe auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S24.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| Blank | 0,0 mg/l Fe |
| HE 1 | 10,0 mg/l Fe |
| HE 2 | 2,5 mg/l Fe |
| HE 3 | 0,5 mg/l Fe |
| HE 4 | 5,0 mg/l Fe |
| HE 5 | 7,5 mg/l Fe |
| HE 6 | 1,0 mg/l Fe |

| _ |
|---|
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |

| | Kontrollstandard |
|------------|------------------|
| K 1 | 10,0 mg/l Fe |

Form

Feges

Gerät

ICP(sim)

Element

Fe

| | | 1 |
|---------------------|------------------|------------------|
| Methode: | | ANULL |
| | ANULLIC | ANULLIC |
| | EXT1:2H2O1.1 | EXT1:2H2O1.1 |
| | GBL1.1 | GBL1.1 |
| | DAN1.1Pflanze | DAN1.1Pflanze |
| | DAN2.2Pflanze | DAN2.2Pflanze |
| | DAN1.1Humus | DAN1.1Humus |
| | DAN2.2Humus | DAN2.2Humus |
| Element: | Fe | Fe |
| Wellenlänge: | 238.204 | 238.204 |
| Messbereich [mg/l]: | BG - 0.5 | 0,5 - OMG |
| Standards: | Blank | Blank |
| | HE 3 | HE 1 |
| | | HE 2 |
| | | HE 3 |
| | | HE 4 |
| | | HE 5 |
| | | HE 6 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 2 |
| | | |
| | Untergrund- | Untergrund- |
| | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: 3 | Pos. links: 3 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 16 | Pos. rechts: 16 |
| | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 1 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO_3 (30 ml HNO_3 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt.

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

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

Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten

Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP20.1 | 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 24 | |
| | | Proben und nach jeder Eichungswiederholung; | |
| | | erlaubte Abweichung 3 % | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | |
| Al-Bilanz | QAlB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung | |
| IBW | | _ | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung | |
| NFV | | | |
| 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 % | |
| | | Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte | |
| | | Abweichung 10 % | |
| | | Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte | |
| | | Abweichung 10 % | |

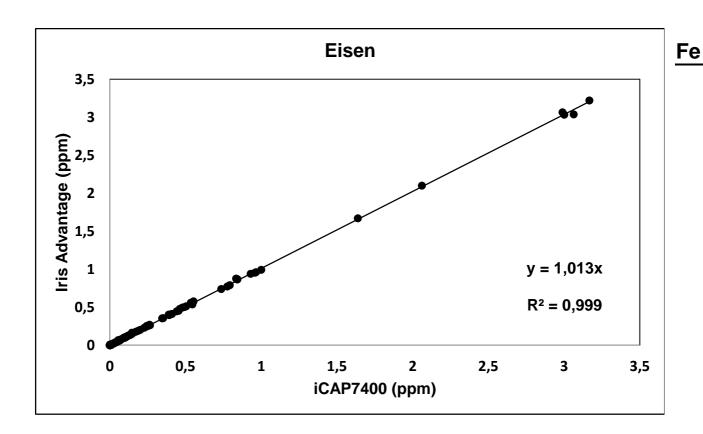
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Anhang Nr. 1 für F | e Feges | ICP(sim) | FeFegesICP20.1 |
|--------------------|---------|----------|----------------|
|--------------------|---------|----------|----------------|

Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode FeFegesICP7.3 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2013W078 (151 Proben):



Anhang Nr. 1 für Fe Feges ICP(sim) FeFegesICP20.1

| Methoden-Nr. | Seite |
|----------------|-------|
| FeFegesICP21.1 | 1 |

Datum:

01.05.2014

Elementbestimmungsmethode:

Form

Feges

Eisen

| Untersuchungsmethode | | BG | OMG |
|-------------------------|-------|-------|-----|
| AKE1.1, AKEG1.1, AKH3.1 | 0,001 | 0,003 | 15 |

Gerät

ICP(sim)

geeignet für:

Element

Fe

| Boden | AKE1.1, AKEG1.1 |
|---------|-----------------|
| Humus | AKEG1.1, AKH3.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Iris Advantage | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S25.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | Weilineini, 1907 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP21.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μl, Varipette 100-1000 μl, Varipette 500-5000 μl sowie 250 μl, 500 μl und **Fe**

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Fe: Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 5 g/l Fe

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

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S25.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Fe auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S25.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| Blank | 0,0 mg/l Fe |
| AKE 1 | 3,0 mg/l Fe |
| AKE 2 | 5,0 mg/l Fe |
| AKE 3 | 10,0 mg/l Fe |
| AKE 4 | 1,0 mg/l Fe |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K5 | 10,0 mg/l Fe |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP21.1 | 3 |

| M (1 1 | A IZT 1 1 | |
|--------------------|--------------------|----|
| Methode: | AKE1.1 | |
| | AKEG1.1 | |
| | AKH3.1 | |
| Element: | Fe | |
| Wellenlänge: | 238.204 | |
| Messbereich[mg/l]: | BG – 15 | |
| Standards: | Blank | |
| | AKE 1 | |
| | AKE 2 | |
| | AKE 3 | |
| | AKE 4 | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: | 21 |
| | Pixelbreite: | 3 |
| | Pixelhöhe: | 2 |
| | | |
| | <u>Untergrund-</u> | |
| | Korrektur: | |
| | Pos. links: | 3 |
| | Pixelanzahl: | 2 |
| | Pos. rechts: | 17 |
| | Pixelanzahl: | 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden mit der jeweils verwendeten Perkolationslösung in 250 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S25.1 zusammengestellt.

AKEG-Perkolate werden mit $180 \,\mu l$ 65 % iger HNO₃ p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolationslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 % iger HNO₃ p.a. auf $100 \,\mathrm{ml}$).

AKH-Perkolate werden vor dem Messen 1:2 verdünnt. Die Standards werden mit 1:2 verdünnter Perkolationslösung angesetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP21.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

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

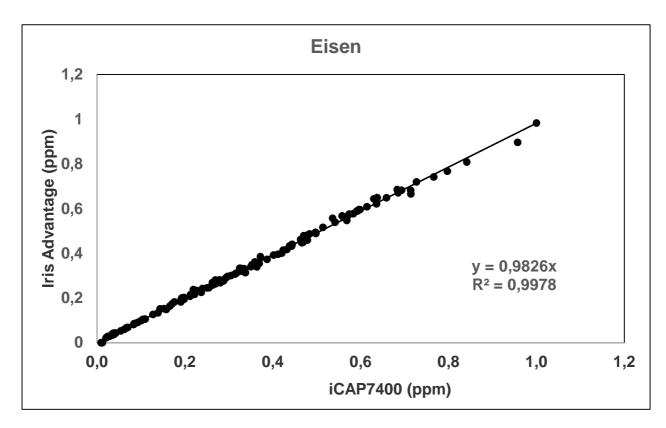
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K5; Messung nach der Eichung, alle 24 |
| | | Proben und nach jeder Eichungswiederholung; |
| | | erlaubte Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards Harste 30-50, BZE-THUE, Solling 0-10, |
| | | Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte |
| | | Abweichung 10 % - 15 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode FeFegesICP10.1 und der hier beschriebenen Methode an den Bodenserien 2013B057 und 2013B059 (140 Proben):



Anhang Nr. 1 für Fe Feges ICP(sim) FeFegesICP21.1

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

EISEN

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|--------|--------|-----|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, | 0,0008 | 0.0025 | 300 |
| OAKWEG3.1 | | - , | |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 |
|---------|--|
| Humus | OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|--|
| HFA | D17.1.6.2 |
| HFA-Code | D;4;1;2;-1;-1;1; (238.204 nm), D;4;1;2;-1;-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 werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Kurzanleitung ICP5.1 | in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

Fe

Datum:

01.08.2014

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP22.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Fe: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l Fe

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

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

Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Fe auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP22.1 | 3 |

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| KW 0 | 0,0 mg/l Fe |
| KW 1 | 50,0 mg/l Fe |
| KW 2 | 20,0 mg/l Fe |
| KW 3 | 200,0 mg/l Fe |
| KW 4 | 100,0 mg/l Fe |
| KW 5 | 2,0 mg/l Fe |
| KW 6 | 5,0 mg/l Fe |
| KW 7 | 10,0 mg/l Fe |
| KW 8 | 300,0 mg/l Fe |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 10,0 mg/l Fe |

| Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | OAKWEG2.1Boden | OAKWEG2.1Boden | OAKWEG2.1Boden | |
| | OAKWEG2.2Boden | OAKWEG2.2Boden | OAKWEG2.2Boden | OAKWEG2.2Boden |
| | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden |
| | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus |
| | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus |
| | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus |
| Element: | Fe | Fe | Fe | Fe |
| Wellenlänge: | 238.204 | 238.204 | 238.204 | 271.441 |
| | | | | |
| Messbereich | BG-2 | 2 - 20 | 20 - 50 | 50 - OMG |
| [mg/l]: | | | | |
| Standards: | Blank | KW 2 | KW 1 | KW 1 |
| | KW 5 | KW 5 | KW 2 | KW 2 |
| | | KW 6 | KW 5 | KW 3 |
| | | KW 7 | KW 6 | KW 4 |
| | | | KW 7 | KW 8 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 3 |
| | | | | |
| | Untergrund- | Untergrund- | Untergrund- | Untergrund- |
| | Korrektur: | Korrektur: | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: 1 | Pos. links: 1 | Pos. links: 1 | Pos. links: 2 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 1 |
| | Pos. rechts: 21 | Pos. rechts: 21 | Pos. rechts: 21 | Pos. rechts: 17 |
| | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 1 |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit $_2$ O bidemin. aufgefüllt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP22.1 | 4 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP23.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

EISEN

| Untersuchungsmethode | | BG | OMG |
|----------------------|-------|------|-----|
| EXTOX1.1 | 0,003 | 0,01 | 100 |

geeignet für:

| Boden | EXTOX1.1 |
|---------|----------|
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 |
|----------|--|
| HFA | D17.1.5.3 |
| HFA-Code | D;4;1;6;-1;-1;1; (238.204 nm), D;4;1;1;-1;-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 werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

| Anhang: | Lit.: |
|---|--|
| Sammelanhang S27.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Kurzanleitung ICP5.1 | in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |

Fe

Datum:

01.03.2015

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP23.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Ammoniumoxalat: (NH₄)₂C₂O_{4*}H₂O

Oxalsäure: H₂C₂O_{4*}H₂O

Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Fe: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l Fe

Al: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S27.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Fe auch Al enthalten (siehe Sammelanhang S27.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| Ox 0 | 0,0 mg/l Fe |
| Ox 1 | 5,0 mg/l Fe |
| Ox 2 | 20,0 mg/l Fe |
| Ox 3 | 50,0 mg/l Fe |
| Ox 4 | 100,0 mg/l Fe |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K5 | 10,0 mg/l Fe |

Form

Feges

Element

Fe

| Methode: | EXTOX1.1Boden | EXTOX1.1Boden |
|--------------|--------------------|--------------------|
| Element: | Fe | Fe |
| Wellenlänge: | 238.204 | 271.441 |
| | | |
| Messbereich | BG - 20 | 20 - OMG |
| [mg/l]: | | |
| Standards: | Ox 0 | Ox 0 |
| | Ox 1 | Ox 1 |
| | Ox 2 | Ox 2 |
| | | Ox 3 |
| | | Ox 4 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 19 |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 3 | Pixelhöhe: 3 |
| | | |
| | <u>Untergrund-</u> | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: 1 | Pos. links: 1 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 20 | Pos. rechts: 16 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |

Gerät

ICP(sim)

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 20 ml der für die Perkolation verwendeten Oxalat-Lösung in 100 ml Glaskolben gegeben, mit 3 ml 65 %iger HNO_3 p.a. versetzt und anschließend mit H_2O bidemin. aufgefüllt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S27.1 zusammengestellt. Alle Proben werden vor dem Messen 1:5 verdünnt und mit $180~\mu l$ HNO $_3$ p.a pro 6 ml verdünnter Probe versetzt.

| Elemen | t Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|--------|--------|----------|----------------|-------|
| Fe | Feges | ICP(sim) | FeFegesICP23.1 | 4 |

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 15 Proben und |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards BZE-RLP und BioSoil; erlaubte |
| | | Abweichung 10 %. |

Fe

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Fe-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

01.03.2013

Datum:

| H+ | H+ | Autom. |
|----|----|--------|
| | | |

Form

Elementbestimmungsmethode:

pH-WERT

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

Gerät

Autom. pH-Messsystem Metrohm

geeignet für:

Element

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

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⁺-Ionenkonzentration:

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

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

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

In "reinem" Wasser beträgt die H⁺-Ionenkonzentration 10⁻⁷ mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7. Unter diesen Bedingungen ist die OH⁻-Konzentration gleich der H⁺-Konzentration:

$$2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

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

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

Die Messung der H⁺-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⁺-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|-----------------------------|---|
| Gerätekurzanleitung: TIT5.1 | H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold |

Н

| HH+PHM1.5 | 2 | |
|------------------|---|--|
| | | |

Seite

Methoden-Nr.

Störungen:

Element

H+

• Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.

Gerät

Autom. pH-Messsystem Metrohm

- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO₂ 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:

Form

H+

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

pH-Meter: 888 Titrando, kombinierte pH Elektrode LL Aquatrode plus mit integriertem Pt1000

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

Chemikalien:

Eichpufferlösungen

pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen

pH 4.00 Merck 1.09435, 7.00 Merck 1.09439 Fertiglösung 1 l Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Lösungen:

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

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

Н

| Element Form Gerät | | Methoden-Nr. | Seite | |
|--------------------|----|------------------------------|-----------|---|
| H+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Metrohm | НН+РНМ1.5 | 3 |

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | | |
|----------------------|-----------------|--|
| Puffer | pH 4,01 | |
| | $(25^{\circ}C)$ | |
| Puffer | pH 7,00 | |
| | $(25^{\circ}C)$ | |

| Kontrollstandards: | | |
|--------------------|---------|--|
| Puffer | pH 4,00 | |
| D. CC | (20°C) | |
| Puffer | pH 7,00 | |
| | (20°C) | |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung TIT5.1 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 |
| | | TIT5.1 beschrieben; nach jeder Eichung kontrollieren. |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4,00, 7,00; Messung der Puffer 7,00 und 4,00 |
| | | nach der Eichung und alle 20 Proben; erlaubte |
| | | Abweichung +/- 0.02. Bei höherer Abweichung wird |
| | | die Eichung wiederholt. Danach werden die 2 Kon- |
| | | trollpuffer gemessen. Liegen deren Messwerte im |
| | | erlaubten Bereich wird mit der Messung fortgefahren, |
| | | anderen Falls die Messung abgebrochen. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| IBW | | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| NFV mit ALK | | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB3.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| NFV ohne ALK | | - |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| | | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| H+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Metrohm | НН+РНМ1.5 | 4 |

Auswertung/Datendokumentation:

Die pH-Werte werden in Listen notiert und ins LIMS-System eingegeben.

Elementbestimmungsmethode:

pH-WERT

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

geeignet für:

| <u> </u> | |
|----------|----------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL, ANULLIC |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN 38404-5 |
|----------|-----------------------------|
| HFA | D76.1.4.1 |
| 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⁺-Ionenkonzentration:

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

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

In "reinem" Wasser beträgt die H⁺-Ionenkonzentration 10⁻⁷ mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7. Unter diesen Bedingungen ist die OH⁻-Konzentration gleich der H⁺-Konzentration:

$$2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

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

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

Die Messung der H⁺-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⁺-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|-----------------------------|---|
| Gerätekurzanleitung: TIT5.1 | H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold |

Н

Datum:

01.03.2013

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| H+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Metrohm | НН+РНМ8.1 | 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 CO₂ 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:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

pH-Meter: 888 Titrando, kombinierte pH Elektrode LL Aquatrode plus mit integriertem Pt1000

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

Chemikalien:

Eichpufferlösungen

pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen

pH 4.00 Merck 1.09435, 7.00 Merck 1.09439 Fertiglösung 11 Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Lösungen:

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit $\rm H_2O$ demin. auf 1 laufgefüllt.

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

| 1/111/2 | cibestimmung. | | |
|----------------------|-------------------|--|--|
| <u>Eichstandards</u> | | | |
| Puffer | pH 4,01 | | |
| Puffer | (25°C) pH 7,00 | | |
| | (25°C) | | |

| Ko | ntrollstandards: |
|--------|------------------|
| Puffer | pH 4,00 |
| | $(20^{\circ}C)$ |
| Puffer | pH 7,00 |
| | $(20^{\circ}C)$ |

Mehrelementbestimmung:

| Element | Element Form Gerät | | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|--------------------|------------------------------|--------------|-------|
| H+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Metrohm | НН+РНМ8.1 | 3 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen TIT5.1 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 |
| | | TIT5.1ß beschrieben; nach jeder Eichung |
| | | kontrollieren. |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4,00, 7,00: Messung der Puffer 7,00 und 4,00 nach der Eichung und alle 20 Proben; erlaubte Abweichung +/- 0.02. Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt. Danach werden die 2 Kontrollpuffer gemessen. Liegen deren Messwerte im erlaubten Bereich wird mit der Messung fortgefahren, anderen Falls die Messung abgebrochen. |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV mit ALK | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV ohne ALK | QIB3.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionenbilanz EU | QIBEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |

Auswertung/Datendokumentation:

Die pH-Werte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| H+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Metrohm | HH+PHM8.1 | 4 |

Datum:

01.03.2019

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| H+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Rohasys | HH+PHM10.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

pH-WERT

| Untersuchungsmethode | | BG | OMG |
|---|--|--------|------|
| pHCaCl25.1, pHH2O5.1, pHKCl5.1, pHCaCl26.1, pHH2O6.1, | | (1,00) | 14,0 |
| pHKC16.1 | | | |

geeignet für:

| Boden | pHCaCl25.1, pHH2O5.1, pHKCl5.1, pHCaCl26.1, pHH2O6.1, pHKCl6.1 |
|---------|--|
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN 38404-5 | |
|----------|-----------------------------|--|
| HFA | D76.1.4.1 | |
| 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⁺-Ionenkonzentration:

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

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

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

In "reinem" Wasser beträgt die H⁺-Ionenkonzentration 10⁻⁷ mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7. Unter diesen Bedingungen ist die OH⁻-Konzentration gleich der H⁺-Konzentration:

$$2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

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

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

Die Messung der H⁺-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⁺-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|------------------------------|---|
| Gerätekurzanleitung: PHM10.1 | H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold |

| Element | ement Form Gerät | | Form Gerät | | Methoden-Nr. | Seite | |
|---------|------------------|------------------------------|------------|---|--------------|-------|--|
| Н+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Rohasys | HH+PHM10.1 | 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 CO₂ in der Probe lösen, wo durch der pH-Wert ansteigt.

Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches Minilab Messsystem der Fa. Rohasys

pH Einstabmesskette Thermo Scientific ORION 8102BN, (Keramikdiaphragma, Flüssigelektrolyt: 3 M KCl)

Temperaturfühler (separat)

Probengefäße Polypropylen, 50 ml, Länge 8,0 cm

Chemikalien:

Eichpufferlösungen:

Puffer pH 7,00 und pH 4,00 (Merck Nr. 1.99002.0001 (pH 7.00), Nr. 1.99001.0001 (pH 4,00)), Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen (Kontrollstandards):

Puffer pH 7,00 und pH 4,00 (Merck Nr. 1.09439.1000 (pH 7.00), Nr. 1.09435.1000 (pH 4,00)), Fertiglösung 1 l Gebinde

Elektrodenaufbewahrungslösung:

Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Lösungen:

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit $\rm H_2O$ demin. auf 1 laufgefüllt.

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

| <u>Eichstandards</u> | | |
|----------------------|-------------------|--|
| Puffer | pH 4,00 | |
| Puffer | (25°C) pH 7,00 | |
| | $(25^{\circ}C)$ | |

| Kontrollstandards: | | |
|--------------------|-----------------|--|
| Puffer | pH 4,00 | |
| D 00 | (20°C) | |
| Puffer | pH 7,00 | |
| | $(20^{\circ}C)$ | |

Mehrelementbestimmung:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| H+ | Н+ | Autom. pH-Messsystem Rohasys | HH+PHM10.1 | 3 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen PHM10.1 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 | | |
| | | PHM10.1 beschrieben; nach jeder Eichung | | |
| | | kontrollieren. | | |
| Kontrollstandard | QKSt1.1 | Puffer pH 4,00, 7,00: Messung der Puffer 7,00 und 4,00 | | |
| | | nach der Eichung und alle 10 Proben; erlaubte | | |
| | | Abweichung +/- 0.03. Bei höherer Abweichung wird | | |
| | | die Eichung wiederholt. Danach werden die 2 Kon- | | |
| | | trollpuffer gemessen. Liegen deren Messwerte im | | |
| | | erlaubten Bereich wird mit der Messung fortgefahren, | | |
| | | anderen Falls die Messung abgebrochen. | | |
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | | |
| pH-Prüfung Festproben | QPH1.1 | Siehe Methodenbeschreibung | | |

Auswertung/Datendokumentation:

Die pH-Werte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| H+ | H+ | Autom. pH-Messsystem Rohasys | HH+PHM10.1 | 4 |

| Element | Form | Gerät | Matha | den-Nr. | | Seite |
|---|--|---|---|--|---|---|
| Hg | Hgges | AFS | HgHgg | | .1 | 1 |
| Elementbe | estimmungsmeth | ode: | 0 00 | Datu | | 1.11.2018 |
| _ | ungsmethode | | | NG 1,0 | BG 3,0 | OMG |
| geeignet fü Boden Humus Pflanze Wasser Methodenv Norm HFA HFA-Code Prinzip de In der Prob Hg²+ überg Trägergass abgetrennt angereiche in die Quad der Hg-Ato | ANULL(Hg) verweise: In Anlehnung D47.1.4.3 e D;20;-3;-3;-3; r Methode/chem pelösung werden peführt und ansch tromes (Argon) v und der so entst rt. Durch Aufheit rzküvette eines z me durch Licht et zustand abgegebe | die Quecksilbermole ließend mit Zinn-II-o vird das gasförmige andene Quecksilberd zen des Goldnetzes v Atomfluoreszenz-Spe | külverbindungen durch (chlorid-Lösung zu Hg(0)) Quecksilber über einen (dampf auf einem Goldne vird dann das gesamte Quektrometers überführt. Dektrometers überführt. Dektrometers überführt. Dektrometers überführt. Dektrometers überführt. Dektrometers überführt. | Oxidatior reduzier Gas/Flüss tz durch uecksilbe ort erfol | n z.B. mi t. Mit H sigkeits- Amalga er im Ar gt eine | it BrCl in ilfe eines Separator nisierung gonstrom Anregung |
| _ | Methodenverglei Geräteparameter Standardzusamn | und | <u>Lit.:</u> | | | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| Hg | Hgges | AFS | HgHggesAFS1.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

Millenium Merlin 1631 Hg-Analysator der Fa. PSA

Probengeber 20.410 der Fa. PSA

Rechner mit Software

Probengefäße 50 ml aus PFA

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon

Chemikalien:

Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed, Baker

Salzsäure (HCl), 37%, p.A., Kraft

SnCl₂ p.A., max. 0,000001 % Hg, Merck

Bromid/Bromat-Titrisol für 1000 mL (c(Br₂) = 0,05 mol/l), Merck

L-(+)-Ascorbinsäure, Baker analysed.

Lösungen:

SnCl₂-Lösung:

40g SnCl₂ p.A., max. 0,000001 % Hg von Merck werden in 300 mL HCl 37% p.A. von Kraft gelöst und im 2 Liter Messkolben auf 2 Liter mit bidemin. Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird mindestens 4 Stunden in einem 5L Kanister im Argonstrom mit einem Zerstäuberaufsatz unter dem Abzug entgast um das durch das SnCl₂ reduzierte Quecksilber in der Lösung gasförmig auszutreiben. Die Lösung wird in ein 5L Vorratsgefäß überführt.

Probennadel-Spüllösung:

Im 5 L Messkolben wird H₂O bidemin. vorgelegt und mit 50 mL Salzsäure, 36-38% (Baker) versetzt und bis zur Messmarke aufgefüllt. Die Lösung wird in ein 5 L Vorratsgefäß überführt.

Blindlösung AFS-Gerät:

Im 2 L Messkolben wird H₂O bidemin. vorgelegt, mit 20 mL Salzsäure, 36-38% (Baker), mit 10 mL BrCl und Ascorbinsäure (2mL) versetzt und bis zur Messmarke aufgefüllt. Die Lösung wird in das 5 L Vorratsgefäß überführt.

Das Ansetzen aller Lösungen ist in der Gerätekurzanleitung AFS1.1 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| Hg | Hgges | AFS | HgHggesAFS1.1 | 3 |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Matrix, 1,0 % HCl v/v, 0,5 % BrCl v/v und Ascorbinsäure (100mg/L) in 250 ml PFA-Messkolben angesetzt. Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Anhang 1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| Hg 0 | 0 ng/l Hg |
| Hg 1 | 5 ng/l Hg |
| Hg 2 | 10 ng/l Hg |
| Hg 3 | 15 ng/l Hg |
| Hg 4 | 20 ng/l Hg |
| Hg 5 | 25 ng/l Hg |

| Kontrollstandard |
|------------------|
| K25MSHg |
| 15 ng/l Hg |

| Methode: | WasserSMHg |
|--------------|------------|
| Element: | Hg |
| Messbereich | BG - OMG |
| [ng/l]: | 3,0-30 |
| | |
| Standards: | Hg 0 |
| | Hg 1 |
| | Hg 2 |
| | Hg 3 |
| | Hg 4 |
| | Hg 5 |
| Bemerkungen: | |

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Matrixlösung in 250 ml-PFA-Messkolben angesetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|-------|---------------|-------|
| Hg | Hgges | AFS | HgHggesAFS1.1 | 4 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung KAAFS1.1 beschrieben. Als Probengefäße werden PFA-Gefäße (50 ml, Fa. PSA) verwendet.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung | | | |
|----------------------|----------|---|--|--|--|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K25MSHg (15ppt); Messung nach der Eichung, | | | |
| | | Messung alle 5 Proben als Reslope, erlaubte | | | |
| | | Abweichung von der Kalibrierung 10% | | | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | | | |
| Standardmaterial | QStM1.1 | - NIST(Hg) (11,68 ppt); erlaubte Abweichung | | | |
| | | 10 %. | | | |
| | | - WasserSM1(Hg) (20ppt) ; erlaubte | | | |
| | | Abweichung 10 % | | | |

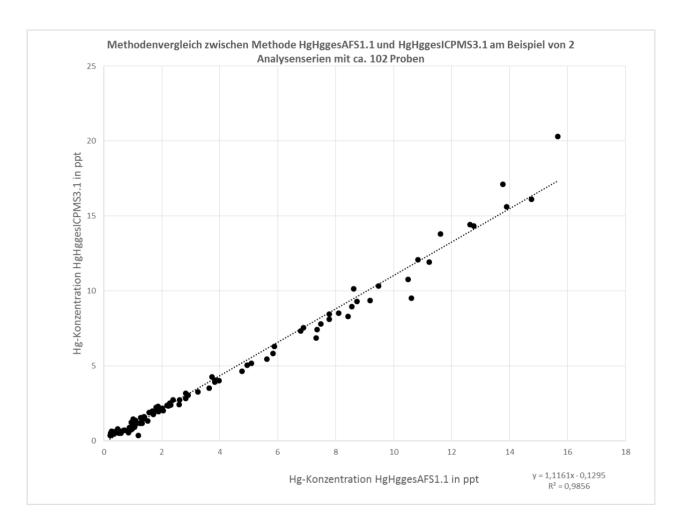
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Anhang Nr. | 1 | für | Hg | Hgges | AFS | HgHggesAFS1.1 |
|------------|---|-----|----|-------|-----|---------------|
| 0 | | | 0 | | | 0 00 |

Methodenvergleich Seite 1

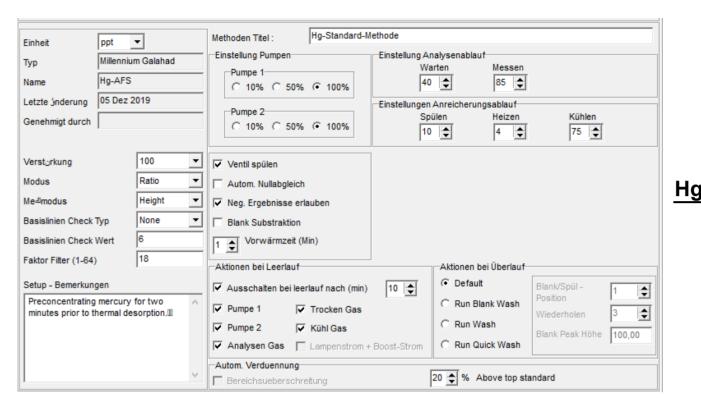
Methodenvergleich zwischen Methode HgHggesAFS1.1 und HghggesICPMS3.1 am Beispiel von 2 Analysenserien mit ca. 100 Proben



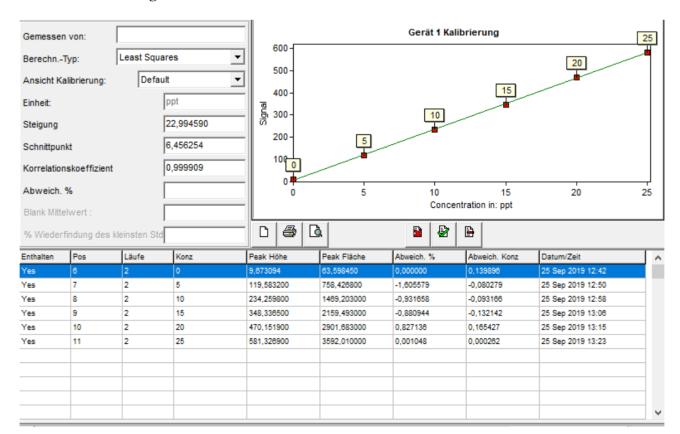
Geräteparameter und Standardzusammensetzung

Seite 1

a. Methodenparameter



b. Kalibrierungsübersicht



Anhang Nr. 2 für Hg Hgges AFS HgHggesAFS1.1

Geräteparameter und Standardzusammensetzung

Seite 2

c. Standardzusammensetzung

AFS HgHggesAFS1.1 Standards AFS Hg (1-5)

| | <u>Hg 1</u> | <u>Hg 2</u> | <u>Hg 3</u> | <u>Hg 4</u> | <u>Hg 5</u> |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Element | | | | | |
| Hg | 5,0 ppt | 10, 0 ppt | 15,0 ppt | 20,0 ppt | 25,0 ppt |
| | 125 μL | 250 μL | 375 μL | 500 μL | 625 μL |
| Aus einem 10 ppb Hg(II)-Ausgangsstandard. | | | | | |

plus 2,5mL HCl (Baker) plus 1,25mL BrCl-Lösung + 250 μ L Ascorbinsäurelösung (1g/10g Lösung) in 250 ml bi- demin H2O

| Anhang Nr. | 2 | für | Hg | Hgges | AFS | HgHggesAFS1.1 |
|------------|---|-----|----|-------|-----|---------------|
| | | | | | | |

Geräteparameter und Standardzusammensetzung

Seite 2

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS1.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

Quecksilber

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-----|------|-------|
| OAKW2.1, OAKWEG3.1 | 9,8 | 29,4 | 50000 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 |
|---------|--------------------|
| Humus | OAKW2.1 |
| Pflanze | |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 |
|----------|------------------------------------|
| HFA | D47.1.6.2 |
| HFA-Code | D;5;1;1;1;-2;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden. ²⁰²Hg ist gestört durch ¹⁶O + ¹⁸⁶W; hier erfolgt eine Interelementkorrektur (siehe Anhang 1) über ¹⁸²W. Weitere Störungen können durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und Kollisionszelle beseitigt werden (KED-H2-Modus).

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--------------|
| Anhang 1: Wolfram Korrektur | |
| Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und | |
| Standardzusammen- | |
| setzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |

Hg

Datum:

01.11.2018

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS1.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10~ml Salpetersäure (HNO3) im 2~l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO₃ im 1000 ml Glas-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H₂O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS1.1 | 3 |

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm)

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO3 in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H2O auffüllen.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

dard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO₃ mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Hg auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|----------------|------------------|
| Dlaule | 0.00/1.110 |
| Blank KWSM1 | 0 ng/l Hg |
| KWSM1 KWSM2 | 500 ng/l Hg |
| KWSM3 | 1000 ng/l Hg |
| KWSM3 KWSM4 | 50 ng/l Hg |
| | 100 ng/l Hg |
| KWSM5 | 200 ng/l Hg |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--|
| K24MS | |
| 1000 ng/l Hg | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS1.1 | 4 |

| Methode: | OAKWSM | OAKWEGSM |
|-------------|-------------|--------------|
| Element: | Hg | Hg |
| Masse: | 201.9706430 | 201.9706430 |
| | | |
| Messbereich | BG – OMG | BG – OMG |
| [ng/l]: | 588 - 50000 | 1470 - 50000 |
| Standards: | Blank | Blank |
| | KWSM1 | KWSM1 |
| | KWSM2 | KWSM2 |
| | KWSM3 | KWSM3 |
| | KWSM4 | KWSM4 |
| | KWSM5 | KWSM5 |

| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- | Kollisions/Reaktions- |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| _ | zelle: | <u>zelle:</u> |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml | Gasfluss He: 4,5 ml |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 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 | K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben | |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte | |
| | | Abweichung 5 % | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | |
| Standardmaterial | QStM1.1 | ISE974, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. | |

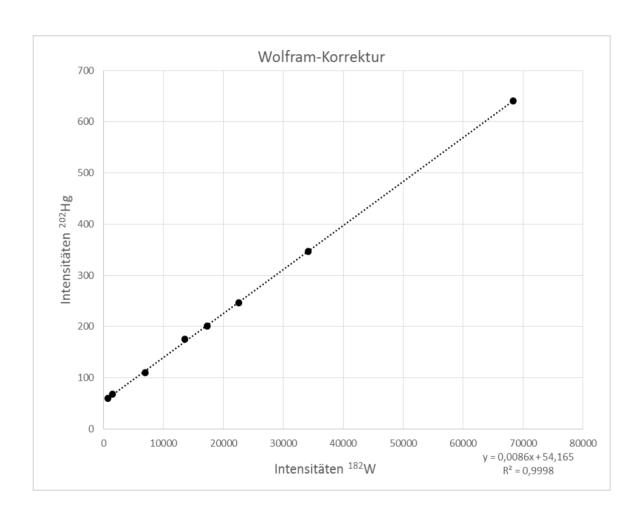
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Massenstörungen und ihre Korrektur

Seite 1

| Störmasse | Interelement- korrektur | |
|------------------|----------------------------------|----------|
| | Faktorer- mittlung Graphik | Faktor 1 |
| ¹⁸² W | 1 | -0,0086 |



| Anhang Nr. | 1 | für | Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS1.1 |
|------------|---|-----|----|-------|--------|-----------------|
| | | | | | | |

Datum:

01.11.2018

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS3.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

QUECKSILBER

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-----|-----|-----|
| ANULL | 0,5 | 1,5 | 30 |

geeignet für:

| Boden | |
|---------|-----------|
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL(Hg) |

Methodenverweise

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO | | | | |
|----------|----------------------------|--|--|--|--|
| HFA | D47.1.6.2 | | | | |
| HFA-Code | D;5;1;1;1;-2;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

²⁰²Hg ist gestört durch ¹⁶O + ¹⁸⁶W; hier erfolgt eine Interelementkorrektur (siehe Anhang 1) über ¹⁸²W. Weitere Störungen können durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und Kollisionszelle beseitigt werden (KED-H2-Modus).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS3.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI, Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65% suprapur

Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed, Baker

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

L-(+)-Ascorbinsäure Baker analysed, Baker

ICAP Q/RQ Tune solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP-Standard(Fa. B.Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die zwei Positionen =

 $100 ml\ HNO_3$ suprapur und $25 ml\ HCl$ im 5 L- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

PrepFAST Rinse-Lösung:

20 mL Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed und 10 mL BrCl-Lsöung c(Br₂)= 0,05 mol/L) sowie 2 mL Ascorbinsäurelösung (100mg Ascorbinsäure pro mL) im 2 Liter Messkolben auf 2 Liter mit bidemin. Wasser auffüllen und in 2000 mL-PFA-Vorratsgefäß umfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

20 mL Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed und 10 mL BrCl-Lsöung c(Br₂)= 0,05 mol/L) sowie 2 mL Ascorbinsäurelösung (100mg Ascorbinsäure pro mL) im 2 Liter Messkolben auf 2 Liter mit bidemin. Wasser auffüllen und in 2000 mL-PFA-Vorratsgefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO3) = 10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 5 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 5ml Sc, 1ml Ge, 10ml Y, 0,1ml Rh jeweils aus 1g/l und 1ml Re aus 5mg/l plus 20ml HNO3 im 1000ml Glas-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 1% HCl, 0,5% BrCl und Ascorbinsäure herstellen.(mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS3.1 | 3 |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Matrix, 1,0 % HCl v/v, 0,5 % BrCl v/v und Ascorbinsäure (100mg/L) in 250 ml PFA-Messkolben angesetzt. Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Anhang 3 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen für Hg verwendet, sowie eine Standardreihe (WasserSMHg 0-7) die andere Elemente und Wolfram für die Wolframkorrektur enthalten(Anhang 3).

| | <u>Standards</u> |
|------|------------------|
| Hg 0 | 0 ng/l Hg |
| Hg 1 | 5 ng/l Hg |
| Hg 2 | 10 ng/l Hg |
| Hg 3 | 15 ng/l Hg |
| Hg 4 | 20 ng/l Hg |
| Hg 5 | 25 ng/l Hg |

| <u>Kontrollstandard</u> | |
|-------------------------|--|
| K25MSHg | |
| 15 ng/l Hg | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS3.1 | 4 |

| WasserSMHg-1 |
|-------------------------------|
| Hg |
| 201.9706430 |
| BG - OMG |
| 0,5 - 30 ng/L |
| |
| Hg 1 |
| Hg 2 |
| Hg 3 |
| Hg 4 |
| Hg 5 |
| Kollisions/ |
| Reaktions-zelle: |
| Gasfluss H ₂ : 0,5 |
| ml |
| Gasfluss He: 4,5 |
| ml |
| |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSMHg) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind Anhang 3 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 | K25MSHg (15ppt); Messung nach der Eichung, alle |
| | | 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; |
| | | erlaubte Abweichung 10 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | - NIST(Hg) (11,68ppt); erlaubte Abweichung |
| | | 10 %. |
| | | - WasserSM1(Hg) (20ppt) ; erlaubte |
| | | Abweichung 10 % |

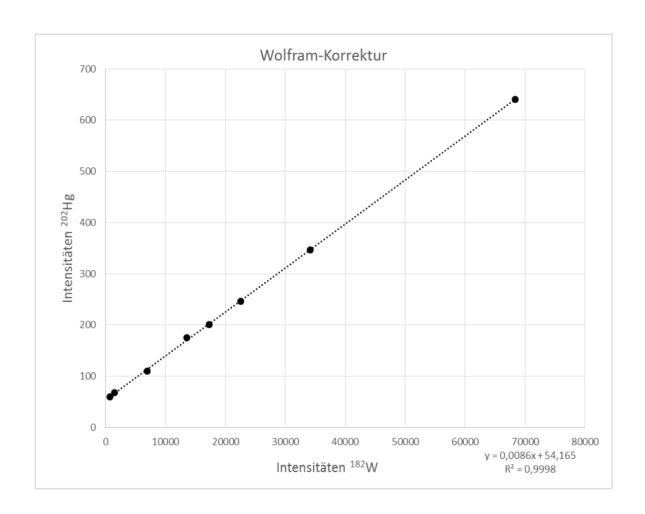
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Massenstörungen und ihre Korrektur

Seite 1

| Störmasse | Interelement- korrektur | |
|--------------------|----------------------------------|----------|
| | Faktorer- mittlung Graphik | Faktor 1 |
| $^{182}\mathbf{W}$ | 1 | -0,0086 |

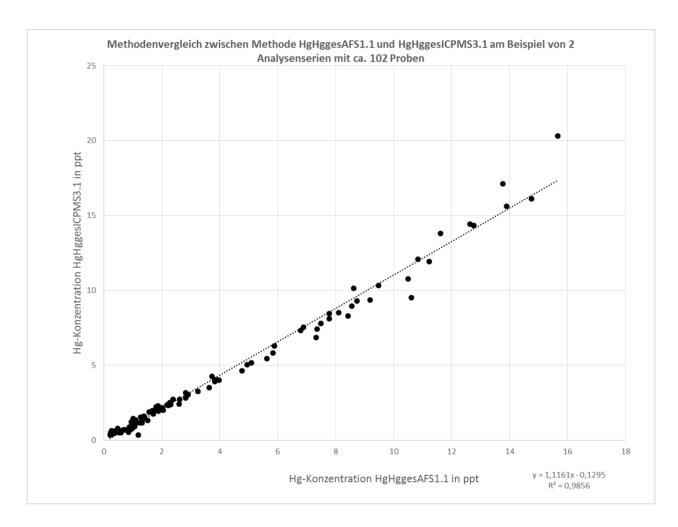


| Anhang Nr. 2 für Hg Hgges ICP-MS HgHggesIC |
|--|
|--|

Gerätevergleich ICP-MS / AFS

Seite 1

Methodenvergleich zwischen Methode HgHggesAFS1.1 und HgHggesICPMS3.1 am Beispiel von 2 Analysenserien mit ca. 100 Proben



<u>Hg</u>

| Anhang Nr. | 3 | für | Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS3.1 |
|------------|---|-----|----|-------|--------|-----------------|
| | | | | 00 | | 0 00 |

Seite 1

Geräteparameter und Grundeichung für iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific für die Methode ICPMS3.1

a. Verwendete Standards

Die Herstellung der Standardlösungen ist in der jeweiligen Methode angegeben. Hg 1- 5

| Element | K25MSHG | Hg 1 | Hg 2 | Hg 3 | Hg 4 | Hg 5 |
|---------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Hg | 15 ppt | 5 ppt | 10 ppt | 15 ppt | 20 ppt | 25 ppt |

WasserSMHg-1-7

| Element | K25MSHg | K25MSW | WasserSMHg 1 | WasserSMHg 2 | WasserSMHg 3 | WasserSMHg 4 | WasserSMHg 5 | WasserSMHg 6 | WasserSMHg 7 |
|---------|---------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Cd | 20 ppb | | 0,5 ppb | 1 ppb | 2 ppb | 5 ppb | 10 ppb | 20 ppb | |
| Со | 20 ppb | | 0,5 ppb | 1 ppb | 2 ppb | 5 ppb | 10 ppb | 20 ppb | |
| Cr | 20 ppb | | 0,5 ppb | 1 ppb | 2 ppb | 5 ppb | 10 ppb | 20 ppb | |
| Cu | 20 ppb | | 0,5 ppb | 1 ppb | 2 ppb | 5 ppb | 10 ppb | 20 ppb | |
| Ni | 20 ppb | | 0,5 ppb | 1 ppb | 2 ppb | 5 ppb | 10 ppb | 20 ppb | |
| Pb | 50 ppb | | 0,5 ppb | 1 ppb | 2 ppb | 5 ppb | 10 ppb | 20 ppb | 50 ppb |
| W | | 50 ppt | | | | | | 50 ppt | 100 ppt |
| Zn | 100 ppb | | 0,5 ppb | 1 ppb | 2 ppb | 5 ppb | 10 ppb | 20 ppb | 200 ppb |

Seite 2

b. Methodenparameter

Gerätetuning:

| Geraleluning: | _ |
|--|--------------------------------------|
| Additional Gas Flow 1 | 0 |
| D1 Lens | -340 |
| D2 Lens | -158 |
| Deflection Entry Lens | -35 |
| Extraction Lens 1 Negative | 0 |
| Extraction Lens 1 Polarity | 0 |
| Extraction Lens 1 Positive | 0 |
| Extraction Lens 2 | -78.333 |
| Filename | WasserSM(Hg)_Proben_18.11.2019.imexp |
| Focus Lens | -4.125 |
| Identifier | mp_KED-H2 |
| Nebulizer Flow | 1.08 |
| Peristaltic Pump Speed | 40 |
| Plasma Power | 1550 |
| Pole Bias | -18 |
| Quad Entry Lens | -56 |
| Sampling Depth | 5 |
| Source Autotune Configuration | SourceTune High Matrix-mp |
| Spray Chamber Temperature | 2.7 |
| Torch Horizontal Position | -0.547 |
| Torch Vertical Position | -0.3 |
| Virtual CCT Mass Maximum Dac Limit Set | 4095 |
| Virtual CCT Mass parameter b | 1 |
| Virtual CCT Mass to Dac Factor | 60 |
| Virtual CCT Mass to Dac Offset | 37.5 |

Seite 3

Acquisitionsparameter:

| Identifier | Channels | Dwell time (s) Fit Type | Fit Type | Forcing | Internal Standard | Is Internal Standard | Measurement mode | Resolution | Spacing (u) |
|---------------------|----------|-------------------------|-------------|---------|-------------------|----------------------|------------------|------------|-------------|
| 45Sc (mp_KED-H2) | 1 | 0.01 | Linear | Blank | Internal Standard | True | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 52Cr (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 59Co (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 60Ni (mp_KED-H2) | - | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 63Cu (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 66Zn (mp_KED-H2) | - | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 74Ge (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Internal Standard | True | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 103Rh (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Internal Standard | True | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 111Cd (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 182W (mp_KED-H2) | - | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 187Re (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Internal Standard | True | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 187Re (mp_KED-H2,1) | - | 0.01 | Linear | Blank | Internal Standard | True | mp_KED-H2 | High | 0.1 |
| 202Hg (mp_KED-H2) | - | 0.05 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | Normal | 0.1 |
| 206Pb (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | High | 0.1 |
| 207Pb (mp_KED-H2) | _ | 0.01 | Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | High | 0.1 |
| 208Pb (mp_KED-H2) | 1 | 0.01 | 0.01 Linear | Blank | Use Interpolation | False | mp_KED-H2 | High | 0.1 |

Seite 4

Probenparameter:

| Sample Type | Total Dilution Factor | Main Runs |
|-------------|------------------------------|-----------|
| BLK | 1 | 4 |
| QC | 1 | 4 |
| STD | 1 | 4 |
| UNKNOWN | 1 | 4 |

| No. of sweeps | 100 |
|--------------------------------|-----------|
| Time per sweep[s] | 0.2 |
| Time per main run[s] | 20 |
| Order of modes | mp_KED-H2 |
| Maximum monitored wash time[s] | 300 |
| Minimum monitored wash time[s] | 30 |

Inter-Element-Korrekturen:

| Analyte | Correction | Enabled |
|---------------------|---|---------|
| 59Co (mp_KED-H2) | | False |
| 63Cu (mp_KED-H2) | | False |
| 66Zn (mp_KED-H2) | | False |
| 111Cd (mp_KED-H2) | | False |
| 52Cr (mp_KED-H2) | | False |
| 60Ni (mp_KED-H2) | | False |
| 103Rh (mp_KED-H2) | | False |
| 74Ge (mp_KED-H2) | - 0.118421 * 77Se | False |
| 207Pb (mp_KED-H2) | | False |
| 208Pb (mp_KED-H2) | + 1 * 206Pb (mp_KED-H2) + 1 * 207Pb (mp_KED-H2) | True |
| 187Re (mp_KED-H2) | - 0.0993789 * 189Os | False |
| 206Pb (mp_KED-H2) | | False |
| 45Sc (mp_KED-H2) | | False |
| 202Hg (mp_KED-H2) | - 0.008 * 182W (mp_KED-H2) | True |
| 182W (mp_KED-H2) | | False |
| 187Re (mp_KED-H2,1) | - 0.0993789 * 189Os | False |

Ha

c. Zusammensetzung der Lösungen und Standards

ICP- MS

Methode/Template WasserSMHg-1

Interner Standard

Stammlösung in 2% HNO3 supr.

| Stammosang m 270 m to 5 sapm | | | |
|------------------------------|---------------|----------|--------------|
| Element | Konzentration | | |
| Sc | 50 ppm | 5ml | |
| Ge | 50 ppm | 5ml | auf 100ml |
| Re | 5 ppm | 0,5ml | mit bi-demin |
| Rh | 5 ppm | 0,5ml | auffüllen |
| | | aus 1g/l | |

!!! vor dem Auffüllen 2ml HNO3 suprapur dazupipettieren !!!

| für Messung 1:100 verdünnen: | | |
|---|----|---------|
| | Sc | 500 ppb |
| 5ml Stammlösung | Ge | 500 ppb |
| + 5 mL HCl (Baker) + 2,5 mL BrCl-Lösung + | Re | 50 ppb |
| 500 μL Ascorbinsäure (1g/10g) /500ml bi-demin | Rh | 50 ppb |

Seite 6

Methode/Template WasserSMHg-1 Standards ICP-MS ICP- MS

plus 2.5mL HCl (Baker) plus 1.25mL BrCl-Lösung + 250 uL Ascorbinsäurelösung (1g/10g Lösung) in 250 ml bl- demin H2O

| SM 7 | Konz / Vol | | | | | | <u>200 ppb</u> 5000 μΙ | 50 ppb 1250 µl | <u>100 ppt</u> 250 μL |
|-------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| SW 6 | Konz / Vol | 20 ppb 500 µl | 20 ppb 500 µl | 20 ppb 500 µl | 20 ppb 500 µl | <u>20 ppb</u> 500 μl | <u>100 ppb</u> 2500 μl | 20 ppb 500 µl | <u>50 ppt</u> 125 μL |
| SM2 SM2 SM4 SM5 SM6 SM7 | Konzentration | <u>10 ppb</u> | <u>10 ppb</u> | <u>10 ppb</u> | |
| SM 4 | Konzentration | qdd <u>S</u> | qdd <u>s</u> | <u>qdd 5</u> | qdd <u>S</u> | qdd <u>S</u> | <u>qdd 5</u> | qdd <u>S</u> | |
| SM3 | Konzentration | <u>2 ppb</u> | <u>2 ppb</u> | <u>2 ppb</u> | |
| SM 2 | Konzentration | <u>1 ppb</u> | <u>1 ppb</u> | <u>1 ppb</u> | |
| SM 1 | Konzentration | 0,5 ppb | 0,5 ppb | <u>0,5 ppb</u> | <u>975 pbb</u> | <u>0,5 ppb</u> | <u>0,5 ppb</u> | <u>0,5 ppb</u> | |
| | Element | Ö | РЭ | °Co | Ni | Cu | Zn | Pb | W |

Mit den 7 Schwermetallen einen gemeinsamen Ausgangsstandard von je 10 ppm in 1%HCl Baker, sowie 7 Einzelstandards mit je 10 ppm ansetzen:

Hg 10 ppb-Ausgangsstandard: 1000 µL Hg (1 ppm) in einen 100 mL-PFA-Messkolben pipettieren in 1%HCl (Baker) und den Standards 1-5 das jeweils ieweils 1000μ/ aus 1g/l in einen 100ml PFA-Messkolben pipettieren.

oben in den Kästchen angegebene Volumen hinzupipettieren

| SM 1 | SM 2 | SM 3 | SM 4 | SM 5 | <u>SM 6</u> | | |
|----------------|----------------|-----------------|-------------------|------------------|---|-------------------------|--|
| 12,5 µl /250ml | 25,0 µl /250ml | 50 µl /250ml | 125 µl /250ml | 250 µl /250ml | 125 µl/250ml 250 µl/250ml das jeweils oben in den Kästchen ang | angegebene Volumen | |
| pipettieren | pipettieren | pipettieren | pipettieren | pipettieren | aus 10 ppm - Einzelstandards in 250ml pipettierer | ds in 250ml pipettieren | |
| III Nach de | r Vorl | emin H2O und vo | r Zugabe der Star | ndardlösungen al | age des bi-demin H2O und vor Zugabe der Standardlösungen allen Standards und dem Blanks ieweils. 2.5 ^ml H 0 | nks ieweils 2.5ml HCl | |

(Baker), 1,25ml BrCl-Lösung und 250 µL Ascorbinsäurelösung (1g/10g) hinzupipettieren !!!

Seite 7

ICP- MS Methode/Template WasserSMHg-1 Standards ICP-MS Hg (1-5)

| | <u>Hg 1</u> | <u>Hg 2</u> | <u>Hg 3</u> | <u>Hg 4</u> | <u>Hg 5</u> |
|---------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Element | Conzentration | onzentration | Conzentration | Conzentration | ionzentration |
| Hg | 5,0 ppt | 10, 0 ppt | 15,0 ppt | 20,0 ppt | 25,0 ppt |
| | 125 μL | 250 μL | 375 μL | 500 μL | 625 μL |

Aus einem 10 ppb Hg(II)-Ausgangsstandard.

plus 2,5mL HCI (Baker) plus 1,25mL BrCI-Lösung + 250 μ L Ascorbinsäurelösung (1g/10g Lösung) in

250 ml bi- demin H2O ICP- MS

Methode/Template WasserSMHg-1

K25MS(Hg)

in 250 ml plus 2,5 mL HCl (Baker), plus 1,25mL BrCl-Lösung, plus 250μL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

| Element | Konzentration | zu dosierende Menge | |
|---------|---------------|---------------------|-------------|
| Cr | 20 ppb | 500 μl | |
| Cd | 20 ppb | 500 μΙ | |
| Co | 20 ppb | 500 μΙ | |
| Ni | 20 ppb | 500 μΙ | auf 250ml |
| Cu | 20 ppb | 500 μΙ | aui 250iiii |
| Zn | 100 ppb | 2500 μΙ | |
| Pb | 50 ppb | 1250 μΙ | |
| Hg | 15 ppt | 375μL | |

10ppm 10ppb (Hg)

!!! Nach der Vorlage des bi-demin H2O und vor Zugabe der Standardlösungen allen Standards und dem Blanks jeweils 2,5ml HCl (Baker), 1,25ml BrCl-Lösung und 250 μL Ascorbinsäurelösung (1g/10g) hinzupipettieren !!!

Hα

Seite 8

ICP- MS

WasserSM1(Hg)

Methode/Template WasserSMHg-1

in **250 ml** plus 2,5 mL HCl (Baker), plus 1,25mL BrCl-Lösung, plus 250µL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

| Element | Konzentration | zu dosierende Menge | |
|---------|---------------|---------------------|-------------|
| Cd | 2 ppb | 50 μΙ | |
| Co | 5 ppb | 125 μΙ | |
| Cr | 5 ppb | 125 μΙ | |
| Cu | 5 ppb | 125 μΙ | auf 250ml |
| Ni | 5 ppb | 125 μΙ | aui 250iiii |
| Pb | 5 ppb | 125 μΙ | |
| Zn | 100 ppb | 2500 μΙ | |
| Hg | 15 ppt | 500μL | |

aus 10ppm aus 10ppb (Hg)

!!! Nach der Vorlage des bi-demin H2O und vor Zugabe der Standardlösungen allen Standards und dem Blanks jeweils 2,5ml HCl (Baker), 1,25ml BrCl-Lösung und 250 μL Ascorbinsäurelösung (1g/10g) hinzupipettieren !!!

ICP- MS Methode/Template WasserSMHg-1

prepFast-Rinse

in **2000 ml** plus 20mL HCl (Baker), plus 10mL BrCl-Lösung, plus 2000µL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

<u>Pumpenlösung</u>

in **250 ml** plus 2,5mL HCl (Baker), plus 1,25mL BrCl-Lösung, plus 250µL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

Seite 1

Methoden-Templates für ICP-MS

Königswasser-Aufschluss

| LIMS-Methode | Probenart | Glas/Teflon | SM/HE/Hg | Template-Name | Probenverd. | Eich-Std. | Kontroll-Std | Standardmaterial | Interne StdLösung | ICP-MS-Methoden |
|--------------|-----------|-------------|----------|---------------|-------------|-----------|--------------|------------------|-------------------|-----------------|
| OAKW2.1 | Boden | Teflon | SM | OAKWSM-1 | 1:20 | KWSM1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW1.2 | Boden | Glas | SM | OAKWSM-1 | 1:20 | KWSM1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKWEG3.1 | Boden | Teflon | SM | OAKWEGSM-1 | 1:50 | KWSM1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKWEG2.2 | Boden | Glas | SM | OAKWEGSM-1 | 1:50 | KWSM1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW2.1 | Humus | Teflon | SM | OAKWSM-1 | 1:20 | KWSM1-5 | K24MS | NFVH | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW1.2 | Humus | Glas | SM | OAKWSM-1 | 1:20 | KWSM1-5 | K24MS | NFVH | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW2.1 | Boden | Teflon | HE | OAKW-1 | 1:20 | KWHE1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW1.2 | Boden | Glas | HE | OAKW-1 | 1:20 | KWHE1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKWEG3.1 | Boden | Teflon | HE | OAKWEG-1 | 1:50 | KWHE1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKWEG2.2 | Boden | Glas | ICP | OAKWEG-1 | 1:50 | KWHE1-5 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW2.1 | Humus | Teflon | HE | OAKW-1 | 1:20 | KWHE1-5 | K24MS | NFVH | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW1.2 | Humus | Glas | HE | OAKW-1 | 1:20 | KWHE1-5 | K24MS | NFVH | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW2.1 | Boden | Teflon | SM+Hg | OAKWSMHg-1 | 1:20 | KWSM1-6 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW1.2 | Boden | Glas | SM+Hg | OAKWSMHg-1 | 1:20 | KWSM1-6 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKWEG3.1 | Boden | Teflon | SM+Hg | OAKWEGSMHg-1 | 1:50 | KWSM1-6 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKWEG2.2 | Boden | Glas | SM+Hg | OAKWEGSMHg-1 | 1:50 | KWSM1-6 | K24MS | ISE974, BZE-SAC | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW2.1 | Humus | Teflon | SM+Hg | OAKWSMHg-1 | 1:20 | KWSM1-6 | K24MS | NFVH | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |
| OAKW1.2 | Humus | Glas | SM+Hg | OAKWSMHg-1 | 1:20 | KWSM1-6 | K24MS | NFVH | KWSM-IS | XXgesICPMS1.1 |

Wasserproben-SM

| LIMS-Methode | Probenart | BrCl | SM/HE/Hg | Template-Name | Probenverd. | Eich-Std. | Kontroll-Std | Standardmaterial | Interne StdLösung | ICP-MS-Methoden |
|--------------|-----------|------|----------|---------------|-------------|-----------------------|--------------|------------------|-------------------|-----------------|
| ANULL | Wasser | х | SM | WasserSM-1 | 1:1 | WasserSM1-7 | K25MS | WasserSM1 | WasserSM-IS | XXgesICPMS2.1 |
| | | | | | | | | WasserSM1(Hg), | | |
| ANULL-Hg | Wasser | BrCl | SM+Hg | WasserSMHg-1 | 1:1 | Hg 1-5: WasserSMHg1-7 | K25MSHg | NIST(Hg) | WasserSMHg-IS | XXgesICPMS3.1 |

Druckaufschluss

| LIMS-Methode | Probenart | | SM/HE/Hg | Template-Name | Probenverd. | Eich-Std. | Kontroll-Std | Standardmaterial | Interne StdLösung | ICP-MS-Methoden |
|--------------|-----------|---|----------|---------------|-------------|-------------|--------------|------------------|-------------------|-----------------|
| DAN2.2 | Pflanze | х | SM | DANSM-1 | 1:2 | WasserSM1-7 | K26MS | NHarz | WasserSM-IS | XXgesICPMS2.1 |
| DAN2.2 | Pflanze | х | SM+Hg | DANSMHg-1 | 1:2 | WasserSM1-7 | | NHarz | WasserSM-IS | XXgesICPMS2.1 |
| DAN2.2 | Humus | Х | SM | DANSM-1 | 1:2 | WasserSM1-7 | K26MS | NFVH | WasserSM-IS | XXgesICPMS2.1 |
| DAN2.2 | Humus | х | SM+Hg | DANSMHg-1 | 1:2 | WasserSM1-7 | | NFVH | WasserSM-IS | XXgesICPMS2.1 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS4.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

QUECKSILBER

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-----|------|------|
| DAN2.2 | 6,1 | 18,3 | 2000 |

geeignet für:

| Boden | |
|---------|--------|
| Humus | |
| Pflanze | DAN2.2 |
| Wasser | |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 | |
|----------|------------------------------------|--|
| HFA | D47.1.6.2 | |
| HFA-Code | D;5;1;1;1;-2;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 ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--------------|
| Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung | |
| Kurzanleitung ICPMS1.1 | |

Hg

Datum:

01.01.2019

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS4.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa.

Sarstedt, Probenschleife:1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 μl, 1000 μl und 5000 μl Varipetten, sowie 250 μl, 500 μl und 1000 μl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃),65% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP O/Onova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung / Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO₃ und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO₃ und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO₃) =

40 ml Salpetersäure (HNO₃) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO₃) =

10 ml Salpetersäure (HNO3) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechendes Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs-/Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0.5 ml Re, $0.5 \text{ ml Rh und } 2 \text{ ml HNO}_3 \text{ im } 100 \text{ ml PFA- Messkolben mit bidemin.}$ Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO₃-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS4.1 | 3 |

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

Hg

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO₃ mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Hg auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

| <u>S</u> | tandards |
|----------|----------------------------------|
| Blank | 0 μg/l Hg |
| DAN SM1 | 25 μg/l Hg |
| DAN SM2 | 50 μg/l Hg |
| DAN SM3 | $100 \mu\mathrm{g/l}\mathrm{Hg}$ |
| DAN SM4 | $200 \mu g/l Hg$ |
| DAN SM5 | 500 μg/l Hg |

| Kontrollstandard | |
|------------------|--|
| K26MS | |
| 100 μg/l Hg | |

| Methode: | DANSM-1 |
|--------------|----------------------------------|
| Element: | Hg |
| Masse: | 201.9706430 |
| | |
| Messbereich | BG – OMG |
| [µg/1]: | 18,3 - 2000 |
| Standards: | DAN SM0 |
| | DAN SM1 |
| | DAN SM2 |
| | DAN SM3 |
| | DAN SM4 |
| | DAN SM5 |
| Bemerkungen: | Kollisions/Reaktions- |
| | zelle: |
| | Gasfluss H ₂ : 0,5 ml |
| | Gasfluss He: 4,5 ml |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|-------|--------|-----------------|-------|
| Hg | Hgges | ICP-MS | HgHggesICPMS4.1 | 4 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

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

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben |
| | | und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte |
| | | Abweichung 5 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Standardmaterial | QStM1.1 | NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %. |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

15.7.2012

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| K | Kges | IC | KKgesIC2.2 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KALIUM

| Untersuchungsmethode | | 1 | ١G | BG | OMG |
|----------------------|----------------------------------|----|-----|-------|------|
| ANULLIC | | 0, | 005 | 0,015 | 15,0 |
| geeignet für: | | | | | |
| Boden | | | | | |
| Humus | | | | | |
| Pflanze | | | | | |
| Wasser | ANULLIC | | | | |
| Methodenver | weise: | | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 14911 | | | | |
| HFA | D30.1.4.6 | | | | |
| HFA-Code | 0713401 | | | | |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, K 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 Ionenäguivalentleitfähigkeit. 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.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S17.3: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC2.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| K | Kges | IC | KKgesIC2.2 | - | 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 μlb. Kationen: 50 μl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

Chemikalien:

Salpetersäure, HNO₃, 1 M

Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 12 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit

H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l K: 1 g/l Kalium als Kaliumnitrat \Rightarrow 1 g/l K

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH₄-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-

Messkolben mit H₂O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.

 \Rightarrow 0,01 g/l K, NH₄, Na, Ca, Mg

Haltbarkeit:

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

| | Kontrollstandard |
|-------|------------------|
| K1IC: | 2,0 mg/l K |
| K2IC: | 0,1 mg/l K |

| v |
|--------------|
| \mathbf{r} |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| K | Kges | IC | KKgesIC2.2 | - | 3 |

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.3) 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 HE3IC mit- |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 %. |

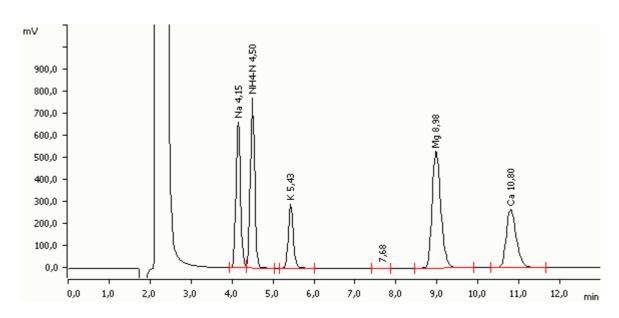
Auswertung/Datendokumentation:

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.

Anhang Nr. 1 für K Kges IC KKgesIC2.2

Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

20.12.2015

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| K | Kges | IC | KKgesIC3.1 | - | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KALIUM

| Untersuchun | gsmethode | NG | BG | OMG |
|---------------|----------------------------------|-------|-------|------|
| ANULLIC | | 0,008 | 0,026 | 15,0 |
| geeignet für: | | | | |
| Boden | | | | |
| Humus | | | | |
| Pflanze | | | | |
| Wasser | ANULLIC | | | |
| Methodenver | weise: | | | |
| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 14911 | | | |
| HFA | D30.1.4.6 | | | |
| HFA-Code | D:7:1:3:2:-1:1: | | | |

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, K 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 Ionenäguivalentleitfähigkeit. 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 (Kurventyp: linear durch 0, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: linear, Gewichtung 1) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden An- und Kationen parallel bestimmt.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC3.1

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|---|
| Anhang 1: Chromatogramm mit Retentions- | Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, |
| zeiten | 1991 |
| Sammelanhang S29.1: Grundeichung + | Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, |
| Geräteparameter | 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987 |
| Gerätekurzanleitung IC3.1 | _ |

| Lapis alt | Seite | |
|-----------|-------|--|
| - | 2 | |

Methoden-Nr.

KKgesIC3.1

Analysengeräte und Zubehör:

Form

Kges

2 Compact IC Flex- Anlagen Fa. Metrohm, bestehend aus:

Compact IC Flex 1 Anionen mit MSM Suppressor und MCS-Suppressor

Gerät IC

Compact IC Flex 2 Kationen

IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

Element

K

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 μlb. Kationen: 50 μl

Software: MagIC-Net3.1

Chemikalien:

Salpetersäure, HNO₃, 1 M

K

Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 10 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit

H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l K: 1 g/l Kalium als Kaliumnitrat \Rightarrow 1 g/l K

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH₄-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-

Messkolben mit H₂O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.

 \Rightarrow 0,01 g/l K, NH₄, Na, Ca, Mg

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 S29.1) mit insgesamt 18 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

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Lapis alt | Seite |
|---------|------|-------|--------------|-----------|-------|
| K | Kges | IC | KKgesIC3.1 | • | 3 |

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 IC3.1 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 HE3IC mit- | |
| | | gemessen; erlaubte Abweichung 5 %. | |

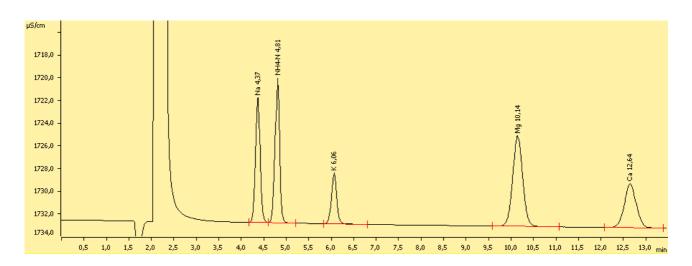
Auswertung/Datendokumentation:

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.

| Anhang Nr. 1 für K Kges IC KKgesIC3.1 | Anhang Nr. | 1 für | nang Nr. 1 für K | K Kges | IC | KKgesIC3.1 |
|---|------------|-------|------------------|--------|----|------------|
|---|------------|-------|------------------|--------|----|------------|

Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:



Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

01.01.2019

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP19.2 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KALIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|----------------------|-------|-------|-----|
| OAKW2.1, OAKWEG3.1 | 0,014 | 0,045 | 100 |

geeignet für:

| Boden | OAKW2.1, OAKWEG3.1 |
|---------|--------------------|
| Humus | OAKW2.1 |
| 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.

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für |
| Standardzusammen- | Praktiker; Weinheim, 2002 |
| setzung | Montaser, Golightly: Inductively Coupled |
| Kurzanleitung ICP6.1 | Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; |
| | Weinheim, 1987 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP19.2 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)

Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle

PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)

Rechner mit Software QTEGRA

5000 ml Varipette, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard

Dilutor der Fa. Hamilton

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO3), 65 %, p.a.

Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

Lösungen:

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

Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml

65 %. HNO₃ p.a. versetzt und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke

aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

K: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) \Rightarrow 10 g/l K

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

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

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Im folgenden wird nur die Herstellung der K-Standardlösungen beschrieben. Die Zugaben aller anderen Elemente, die sich auch in den beschriebenen Lösungen befinden, werden im Sammelanhang S33.1 beschrieben.

Standardlösung KW 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,125 ml des 10 g/l K enthaltenden

| | K | |
|--|---|--|
| | | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|----------------------|------------|---|---|---------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP19.2 | 3 |
| | | | e entsprechenden Mengen der mmelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | |
| | | | d Ni, 200 μg/l Pb und Zn, 2 mg/l M 10 mg/l P, 20 mg/l Ca und 200 mg/ | |
| Standardlös | sung KW 2: | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 1,25 ml des 10 g/l K enthalte entsprechenden Mengen der ammelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H_2O bidemin. aufgefüllt. | anderen |
| | | · — | und Ni, 500 µg/l Pb und Zn, 1 1 10 mg/l Fe, Mn und Na, 50 mg/l C | - |
| Standardlösung KW 3: | | In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,25 ml des 10 g/l K enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO ₃ p.a. versetzt und mit H ₂ O bidemin. aufgefüllt. | | |
| | | . • | und Ni, 1000 μg/l Pb und Zn, 0,5 i, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K ι | _ |
| Standardlösung KW 4: | | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 0.5 ml des 10 g/l K enthale entsprechenden Mengen der ammelanhang S33.1), mit 7.5 ml mit H_2O bidemin. aufgefüllt. | anderen |
| | | · — | Ti, 2000 μg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 10 | |
| Standardlösung KW 5: | | ICP-Konzentrates, sowie di | werden 0,05 ml des 10 g/l K enthate entsprechenden Mengen der ummelanhang S33.1), mit 7,5 ml mit H_2O bidemin. aufgefüllt. | anderen |
| | | , — | 00 μg/l Pb und Zn, 2 mg/l K und P d S, 50 mg/l Fe und Mg, 100 mg/l C | _ |

| Element Form Gerät | | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|--------------------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP19.2 | 4 |

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S33.1), verwendet:

| <u>Standards</u> | | |
|------------------|-------------|--|
| Blank | 0,0 mg/l K | |
| KW 1 | 5,0 mg/l K | |
| KW 2 | 50,0 mg/l K | |
| KW 3 | 10,0 mg/l K | |
| KW 4 | 20,0 mg/l K | |
| KW 5 | 2,0 mg/l K | |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 10,0 mg/l K |

| Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | |
|--------------|--------------------|--------------------|--|
| | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | |
| | OAKWEG3.1Boden | OAKWEG3.1Boden | |
| Element: | K | K | |
| Wellenlänge: | 766.490 | 766.490 | |
| Plasma- | radial | radial | |
| beobachtung: | | | |
| Messbereich | BG-10 | 10 – OMG | |
| [mg/l]: | | | |
| Standards: | Blank | KW 3 | |
| | KW 1 | KW 4 | |
| | KW 2 | KW 5 | |
| | KW 5 | | |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 | Fensterweite: 20 | |
| | Pixelbreite: 2 | Pixelbreite: 2 | |
| | Pixelhöhe: 1 | Pixelhöhe: 1 | |
| | | | |
| | Untergrund- | Untergrund- | |
| | Korrektur: | Korrektur: | |
| | Pos. links: fixed | Pos. links: fixed | |
| | Pos. rechts: fixed | Pos. rechts: fixed | |
| | | | |

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO_3 p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H_2O bidemin. aufgefüllt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP6.1 beschrieben.

| Elemen | t Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|--------|--------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP19.2 | 5 |

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S33.1 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 | K24; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben un | | |
| | | nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte | | |
| | | Abweichung 5 % | | |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie | | |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, | | |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 % | | |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP19.2 | 6 |

01.05.2014

| Element Form Gerät | | Gerät | Methoden-Nr. | Seite | |
|--------------------|------|----------|--------------|-------|--|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP20.1 | 1 | |

Elementbestimmungsmethode:

KALIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-------|-------|-----|
| ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, DAN1.1, DAN2.2 | 0,011 | 0,034 | 75 |

geeignet für:

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

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 | |
|----------|------------------------------------|--|
| HFA | D30.1.4.4, D30.1.5.4 und 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.

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Ionenchromatograph Fa. Metrohm | Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S24.1: Geräteparameter und | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Standardzusammen- | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| setzung | Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP20.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μl, Varipette 100-1000 μl, Varipette 500-5000 μl sowie 250 μl, 500 μl und

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 5 l aufgefüllt.

K

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

K: Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 5 g/l K

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

Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S24.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S24.1), verwendet:

| | <u>Standards</u> |
|-------|------------------|
| Blank | 0,0 mg/l K |
| HE 1 | 5,0 mg/l K |
| HE 2 | 2,5 mg/l K |
| HE 3 | 0,5 mg/l K |
| HE 4 | 10,0 mg/l K |
| HE 5 | 20,0 mg/l K |
| HE 6 | 50,0 mg/l K |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP20.1 | 3 |

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K1 | 10,0 mg/l K |

| | r | T |
|---------------------|------------------|------------------|
| Methode: | ANULL | ANULL |
| | ANULLIC | ANULLIC |
| | EXT1:2H2O1.1 | EXT1:2H2O1.1 |
| | GBL1.1 | GBL1.1 |
| | DAN1.1Pflanze | DAN1.1Pflanze |
| | DAN2.2Pflanze | DAN2.2Pflanze |
| | DAN1.1Humus | DAN1.1Humus |
| | DAN2.2Humus | DAN2.2Humus |
| Element: | K | K |
| Wellenlänge: | 766.490 | 766.490 |
| Messbereich [mg/l]: | BG - 0.5 | 0,5 - OMG |
| Standards: | Blank | Blank |
| | HE 3 | HE 1 |
| | | HE 2 |
| | | HE 3 |
| | | HE 4 |
| | | HE 5 |
| | | HE 6 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 20 | Fensterweite: 20 |
| | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 |
| | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 2 |
| | | |
| | Untergrund- | Untergrund- |
| | Korrektur: | Korrektur: |
| | Pos. links: 1 | Pos. links: 1 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 19 | Pos. rechts: 19 |
| | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO_3 (30 ml HNO_3 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt.

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

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

Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten

Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP20.1 | 4 |

Qualitätskontrolle:

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

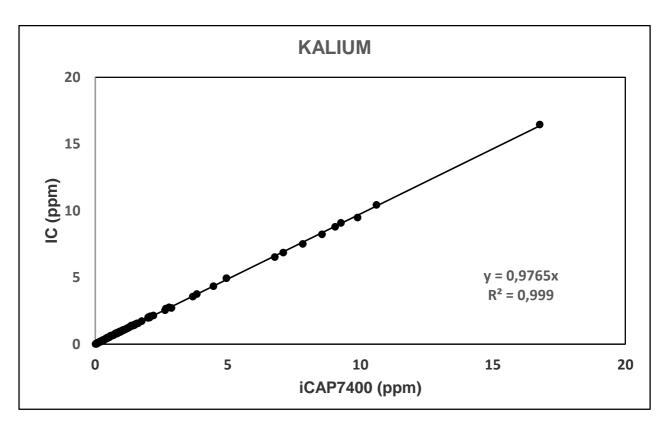
| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|----------------------------|----------|---|
| Kontrollstandard | QKSt.1.1 | K1; Messung nach der Eichung, alle 24 |
| | | Proben und nach jeder Eichungswiederholung; |
| | | erlaubte Abweichung 3 % |
| Wiederholungsmessung | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Al-Bilanz | QAlB1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| IBW | | |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| NFV | | |
| 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 % |
| | | Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte |
| | | Abweichung 10 % |
| | | Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte |
| | | Abweichung 10 % |

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode KKgesICP7.3 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2013W078 (151 Proben):



Anhang Nr. 1 für K Kges ICP(sim) KKgesICP20.1

01.05.2014

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP21.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KALIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|---------------------------------|-------|-------|-----|
| AKE1.1, AKEG1.1, AKH3.1, AKT2.1 | 0,006 | 0,019 | 30 |

geeignet für:

| Boden | AKE1.1, AKEG1.1, AKT2.1 |
|---------|-------------------------|
| Humus | AKEG1.1, AKH3.1 |
| 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.

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|---|--|
| | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; |
| Advantage | Weinheim, 2002 |
| Sammelanhang S25.1: Geräteparameter und | Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas |
| Standardzusammen- | in Analytical Atomic Spectrometry; |
| setzung | Weinheim, 1987 |
| Kurzanleitung ICP5.1 | |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP21.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 μl, Varipette 100-1000 μl, Varipette 500-5000 μl sowie 250 μl, 500 μl und

 $1000~\mu l$ Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

K: Standard (Fa B. Kraft) \Rightarrow 5 g/l K

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

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S25.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S25.1), verwendet:

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

| | Kontrollstandard |
|----|------------------|
| K5 | 10,0 mg/l K |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP21.1 | 3 |

| | 1 |
|--------------------|--------------------|
| Methode: | AKE1.1 |
| | AKEG1.1 |
| | AKH3.1 |
| | AKT2.1 |
| Element: | K |
| Wellenlänge: | 766.490 |
| Messbereich[mg/l]: | BG – OMG |
| Standards: | Blank |
| | AKE 1 |
| | AKE 2 |
| | AKE 3 |
| | AKE 3 |
| Bemerkungen: | Fensterweite: 21 |
| | Pixelbreite: 2 |
| | Pixelhöhe: 2 |
| | |
| | <u>Untergrund-</u> |
| | Korrektur: |
| | Pos. links: 3 |
| | Pixelanzahl: 2 |
| | Pos. rechts: 17 |
| | Pixelanzahl: 2 |

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden mit der jeweils verwendeten Perkolationslösung in 250 ml Glaskolben angesetzt.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S25.1 zusammengestellt.

AKEG-Perkolate werden mit $180 \,\mu l$ 65 % iger HNO₃ p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolationslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 % iger HNO₃ p.a. auf $100 \,\mathrm{ml}$).

AKT- und AKH-Perkolate werden vor dem Messen 1:2 verdünnt. Die Standards werden mit 1:2 verdünnter Perkolationslösung angesetzt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP21.1 | 4 |

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 |
| Standardmaterial | QStM1.1 | Für Standards Harste 30-50, BZE-THUE, Solling 0-10, |
| | | Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte |
| | | Abweichung 10 % - 15 % |

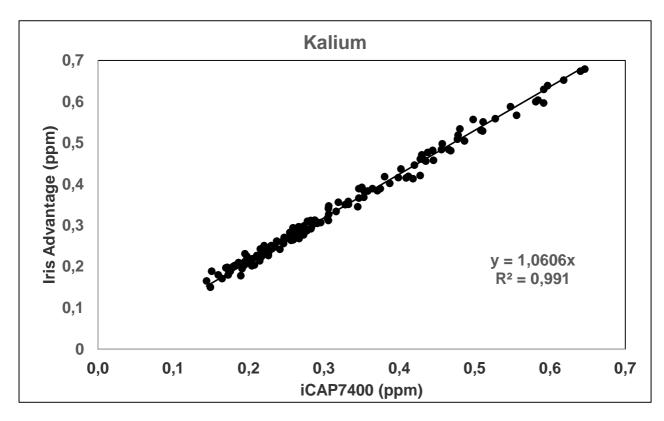
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.



Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode KKgesICP10.1 und der hier beschriebenen Methode an den Bodenserien 2013B057 und 2013B059 (140 Proben):



Anhang Nr. 1 für K Kges ICP(sim) KKgesICP21.1

01.08.2014

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP22.1 | 1 |

Elementbestimmungsmethode:

KALIUM

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|--|-------|-------|-----|
| OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 | 0,015 | 0,046 | 100 |

geeignet für:

| Boden OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1 | | |
|--|--|--|
| Humus OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1 | | |
| 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.

Störungen:

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

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|--|--|
| Sammelanhang S26.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICP5.1 | Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987 |
| | Weimienii, 1907 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP22.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software iTeva

100 $\mu l,~1000~\mu l$ und 5000 μl Varipetten, sowie 250 $\mu l,~500~\mu l$ und 1000 μl Pipetten der Fa.

Eppendorf

250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a. Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

K: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) \Rightarrow 10 g/l K

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

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

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:

ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP22.1 | 3 |

| | <u>Standards</u> | | |
|------|------------------|--|--|
| KW 0 | 0,0 mg/l K | | |
| KW 1 | 5,0 mg/l K | | |
| KW 2 | 1,0 mg/l K | | |
| KW 3 | 40,0 mg/l K | | |
| KW 4 | 20,0 mg/l K | | |
| KW 5 | 10,0 mg/l K | | |
| KW 6 | 60,0 mg/l K | | |
| KW 7 | 100,0 mg/l K | | |
| KW 8 | 80,0 mg/l K | | |

| | Kontrollstandard |
|-----|------------------|
| K24 | 10,0 mg/l K |

| Methode: OAKW2.1Boden OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus | M-411 | O A IZXVO 1D - 1 | OAKWO ID - I | |
|--|-------------------|------------------|------------------|--|
| OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW1.2Humus OAW1.1Humus OAKW1.2Humus OAW1.1Humus OAW1 | Methode: | OAKW2.1Boden | OAKW2.1Boden | |
| OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW1.2Humus OAW1.2Humus OAW1.2Humu | | | | |
| OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus OAKW2.1Humus Element: K Wellenlänge: 766.490 Messbereich [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 3 KW 2 KW 4 KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | | | | |
| OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus OAKW3.1Humus OAKW3 | | | | |
| Element: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 2 KW 4 KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelanzahl: 2 | | OAKW1.1Humus | OAKW1.1Humus | |
| Element: K 766.490 766.490 Messbereich [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 3 KW 2 KW 4 KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund-Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | | OAKW1.2Humus | OAKW1.2Humus | |
| Wellenlänge: 766.490 766.490 Messbereich BG – 10 10 – OMG [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 3 KW 2 KW 4 KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund-Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | | OAKW2.1Humus | OAKW2.1Humus | |
| Messbereich [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 2 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | Element: | K | K | |
| Messbereich [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 2 KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | Wellenlänge: | 766.490 | 766.490 | |
| [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 2 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Pensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | | | | |
| [mg/l]: Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 2 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Pensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | Messbereich | BG – 10 | 10 – OMG | |
| Standards: Blank KW 1 KW 2 KW 2 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | | | | |
| KW 1 KW 2 KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 KW 3 KW 4 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Untergrund- Korrekter: 3 Pixelhöhe: 21 Pixelanzahl: 2 | _ | Rlank | KW 1 | |
| KW 2 KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Bemerkungen: Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 KW 4 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 Untergrund- KW 8 Pixelbreite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 2 Pixelanzahl: 2 | <u>Standards.</u> | | | |
| KW 5 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8 | | | · · · = | |
| KW 6 KW 7 KW 8 | | | | |
| KW 7 KW 8 | | KW 3 | · · · - | |
| Bemerkungen: Fensterweite: 21 Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Untergrund-Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 KW 8 Fensterweite: 21 Pixelserweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 4 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 5 Pixelbreite: 2 Pixelanzahl: 2 | | | | |
| Bemerkungen: Pixelbreite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 | | | | |
| Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 3 Pixelbreite: 2 Pixelanzahl: 2 | | | KW 8 | |
| Pixelhöhe: 2 Pixelhöhe: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | Bemerkungen: | Fensterweite: 21 | Fensterweite: 21 | |
| Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Untergrund- Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 | | Pixelbreite: 3 | Pixelbreite: 3 | |
| Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 | | Pixelhöhe: 2 | Pixelhöhe: 2 | |
| Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 | | | | |
| Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Korrektur: Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 | | Untergrund- | Untergrund- | |
| Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pixelanzahl: 2 | | | | |
| | | | | |
| Pos. rechts: 18 Pos. rechts: 18 | | Pixelanzahl: 2 | Pixelanzahl: 2 | |
| | | Pos. rechts: 18 | Pos. rechts: 18 | |
| Pixelanzahl: 1 Pixelanzahl: 1 | | Pixelanzahl: 1 | Pixelanzahl: 1 | |

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO $_3$ p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit $\rm H_2O$ bidemin. aufgefüllt.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|----------|--------------|-------|
| K | Kges | ICP(sim) | KKgesICP22.1 | 4 |

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 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 | 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, BZE-SAC, |
| | | NFVH; erlaubte Abweichung 10 %. |

K

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM1.3 | 1 |

01.03.2013

Elementbestimmungsmethode:

LEITFÄHIGKEIT

| Untersuchungsmethode | | BG | OMG |
|------------------------------|--|------|------|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | | (10) | 1000 |

geeignet für:

| <u> </u> | |
|----------|----------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL, ANULLIC |

Methodenverweise:

| Norm | n Anlehnung an DIN ISO 11265 | | |
|----------|------------------------------|--|--|
| HFA | D77.1.4.2 | | |
| 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 (1) und die Elektrodenfläche (A) bestimmt (s. Formel unten).

Die Größe I/A wird als Zellkonstante bezeichnet. Sie ist bei gegebener Elektrode gleich und kann mit einer KCL-Lösung bekannter Leitfähigkeit ermittelt werden.

LF
$$[\mu S/cm] = 1 [cm] / A [cm^2] * 1 / R [\mu S]$$

1 = Abstand der Elektroden

A = Fläche der Elektroden

R = Widerstand der Lösung

Störungen:

--

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|-----------------------------|--|
| Gerätekurzanleitung: TIT5.1 | H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung |

LF

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM1.3 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

LF-Meter: 856 Conductivity Module

Letfähigkeitsmesszelle 6.2324.010 mit integriertem Temperaturfühler

Software tiamo 2.3

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Lösungen:

Leitfähigkeitsstandard: 100 μS/cm +/- 1% bei 25 °C von Metrohm, Best.Nr. 6.2324;

 $1413 \mu S/cm +/- 1\%$ bei 25 °C, 1278 μS/cm +/- 1% bei 20 °C,

von Mettler-Toledo, Best.Nr.: 51302049

1,41 mS/cm +/- 1% bei 25 °C von Merck, Best.Nr. 1.01553

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 H₂O 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 TIT5.1).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen TIT5.1 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM1.3 | 3 |

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--|----------|---|
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV mit ALK | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV ohne ALK | QIB3.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |

Auswertung/Datendokumentation:

Die LF-Werte werden in Listen notiert und ins LIMS-System eingegeben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM1.3 | 4 |

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM3.1 | 1 |

01.03.2013

Elementbestimmungsmethode:

LEITFÄHIGKEIT

| Untersuchungsmethode | NG | BG | OMG |
|------------------------------|----|------|------|
| ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1 | | (10) | 1000 |

geeignet für:

| J <u> </u> | |
|------------|----------------------|
| Boden | GBL1.1, EXT1:2H2O1.1 |
| Humus | |
| Pflanze | |
| Wasser | ANULL, ANULLIC |

Methodenverweise:

| Norm | In Anlehnung an DIN ISO 11265 | | |
|----------|-------------------------------|--|--|
| HFA | D77.1.4.2 | | |
| 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 (1) und die Elektrodenfläche (A) bestimmt (s. Formel unten).

Die Größe I/A wird als Zellkonstante bezeichnet. Sie ist bei gegebener Elektrode gleich und kann mit einer KCL-Lösung bekannter Leitfähigkeit ermittelt werden.

LF
$$[\mu S/cm] = 1 [cm] / A [cm^2] * 1 / R [\mu S]$$

1 = Abstand der Elektroden

A = Fläche der Elektroden

R = Widerstand der Lösung

Störungen:

| Anhang: | <u>Lit.:</u> |
|-----------------------------|--|
| Gerätekurzanleitung: TIT5.1 | H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung |

LF

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM3.1 | 2 |

Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titrator: 888 Titrando

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

LF-Meter: 856 Conductivity Module

Letfähigkeitsmesszelle 6.2324.010 mit integriertem Temperaturfühler

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

Software tiamo 2.3

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Lösungen:

Leitfähigkeitsstandard: 100 μS/cm +/- 1% bei 25 °C von Metrohm, Best.Nr. 6.2324;

 $1413 \mu S/cm +/- 1\%$ bei 25 °C, 1278 μS/cm +/- 1% bei 20 °C,

von Mettler-Toledo, Best.Nr.: 51302049

1,41 mS/cm +/- 1% bei 25 °C von Merck, Best.Nr. 1.01553

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 H₂O 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 TIT5.1).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen TIT5.1 beschrieben.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM3.1 | 3 |

<u>Qualitätskontrolle:</u>
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

| Qualitätskontrolle | Methode | Durchführung |
|--|----------|---|
| Wiederholungsmessungen | QWM1.2 | Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW | QIB1.2 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV mit ALK | QIB2.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV ohne ALK | QIB3.1 | Siehe Methodenbeschreibung |
| Leitfähigkeitsbilanz EU | QLFEU1.1 | Siehe Methodenbeschreibung |

Auswertung/Datendokumentation:

Die LF-Werte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaqs bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

| Element | Form | Gerät | Methoden-Nr. | Seite |
|---------|------|------------------------------|--------------|-------|
| LF | LF | Autom. LF-Messsystem Metrohm | LFLFLFM3.1 | 4 |