

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

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

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

von

Nils König, Heike Fortmann und Karl-Ludwig Lüter

Göttingen 2009

Inhaltsübersicht Band 75 - 78:

Band 75:

Elementbestimmungsmethoden Al – Cl

Band 76:

Elementbestimmungsmethoden Co – LF

Band 77:

Elementbestimmungsmethoden Mg – Ni

Band 78:

Elementbestimmungsmethoden P – Zn

Sammelanhänge

Inhalt Band 75:

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

Vorwort

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

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

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

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

Nils König

Heike Fortmann

Abteilung Umweltkontrolle, Sachgebiet Umweltanalytik
Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt

Danksagung

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

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

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

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

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

Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden

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

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

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

Da für verschiedene Probenmatrices (z.B. Wasser, Aufschlusslösung, Salzextrakt) oft unterschiedliche Elementbestimmungsmethoden nötig sind, werden in einer nach **Boden, Humus, Pflanze und Wasser** unterteilten Tabelle diejenigen **Untersuchungsmethoden** aufgelistet, für die die beschriebene Elementbestimmungsmethode geeignet ist. (So müssen z.B. Pflanzenproben, an denen Schwermetall-Gehalte bestimmt werden sollen, mit 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. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung und die **Sammel-anhänge** im **Band 78** hinter den Methodenbeschreibungen. Die **Kurzanleitungen** werden in einem weiteren Band später veröffentlicht.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabelle 1: verwendete Abkürzungen für Analysengeräte

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

Tabelle 2: Abkürzungen für Untersuchungsmethoden

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

Tabelle 3: Abkürzungen für Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren

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

Hinweis:

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

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

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

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

Ca	CaCagesICP4.2	15.06.1998	01.10.2006
Ca	CaCagesICP5.1	01.11.1998	01.10.2006
Ca	CaCagesICP6.1	01.07.2000	30.06.2006
Ca	CaCagesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Ca	CaCagesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Ca	CaCagesICP7.3	01.03.2008	
Ca	CaCagesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Ca	CaCagesICP8.2	01.05.2005	
Ca	CaCagesICP10.1	01.01.2004	
Ca	CaCagesICP13.1	01.03.2004	
Ca	CaCagesICP15.1	01.10.2006	
Ca	CaCagesICP16.1	01.02.2007	
Cd	CdCdgesAAS1.1	01.01.1989	01.11.1996
Cd	CdCdgesAAS1.2	01.11.1996	01.06.2002
Cd	CdCdgesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1996
Cd	CdCdgesAAS2.2	01.11.1996	01.06.2002
Cd	CdCdgesAAS3.1	01.01.1989	01.11.1993
Cd	CdCdgesAAS3.2	01.01.1993	01.07.1994
Cd	CdCdgesAAS4.1	01.07.1994	01.11.1996
Cd	CdCdgesAAS4.2	01.11.1996	31.12.2002
Cd	CdCdgesAAS5.1	01.01.1997	31.12.2002
Cd	CdCdgesAAS8.1	01.02.2005	
Cd	CdCdgesICP1.1	01.05.1994	01.01.1997
Cd	CdCdgesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Cd	CdCdgesICP2.2	01.11.1998	30.06.2000
Cd	CdCdgesICP2.3	01.07.2000	01.10.2006
Cd	CdCdgesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
Cd	CdCdgesICP3.2	01.07.2000	01.10.2006
Cd	CdCdgesICP4.1	01.01.2001	30.06.2006
Cd	CdCdgesICP8.1	10.03.2003	
Cd	CdCdgesICP14.1	01.09.2006	
Cd	CdCdgesICP15.1	01.10.2006	
Cd	CdCdgesICP16.1	01.02.2007	
Cd	CdCdgesICP17.1	01.10.2006	
Cl	ClCICFC1.1	01.01.1989	01.03.1991
Cl	ClCICFC1.2	01.03.1991	01.03.1994
Cl	ClCICFC1.3	01.03.1994	01.02.1995
Cl	ClCICFC1.4	01.02.1995	01.01.1996
Cl	ClCICFC1.5	15.05.1996	31.12.2003
Cl	ClCICFE1.1	15.05.1996	31.12.2000
Cl	ClCICFE2.1	01.07.1997	30.11.1999
Cl	ClCICFE2.2	01.12.1999	31.12.2003
Cl	ClCICFE3.1	01.06.1999	30.11.1999
Cl	ClCICFE3.2	01.12.1999	
Cl	ClCII1.1	01.08.1992	31.12.1998

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

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

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

Mg	MgMggeslCP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Mg	MgMggeslCP4.2	01.11.1998	30.06.2006
Mg	MgMggeslCP5.1	01.11.1998	01.10.2006
Mg	MgMggeslCP6.1	01.07.2000	30.06.2006
Mg	MgMggeslCP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Mg	MgMggeslCP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Mg	MgMggeslCP7.3	01.03.2008	
Mg	MgMggeslCP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Mg	MgMggeslCP8.2	01.05.2005	
Mg	MgMggeslCP10.1	01.01.2004	
Mg	MgMggeslCP13.1	01.03.2004	
Mg	MgMggeslCP15.1	01.10.2006	
Mg	MgMggeslCP16.1	01.02.2007	
Mn	MnMngesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Mn	MnMngesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
Mn	MnMngesAAS6.1	01.11.2001	
Mn	MnMngesAAS7.1	15.11.2001	
Mn	MnMngeslCP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Mn	MnMngeslCP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Mn	MnMngeslCP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Mn	MnMngeslCP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Mn	MnMngeslCP2.2	01.11.1998	30.06.2000
Mn	MnMngeslCP2.3	01.07.2000	01.10.2006
Mn	MnMngeslCP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Mn	MnMngeslCP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Mn	MnMngeslCP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Mn	MnMngeslCP4.2	01.11.1998	30.06.2006
Mn	MnMngeslCP5.1	01.11.1998	30.06.2000
Mn	MnMngeslCP5.2	01.07.2000	01.10.2006
Mn	MnMngeslCP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Mn	MnMngeslCP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Mn	MnMngeslCP7.3	01.03.2008	
Mn	MnMngeslCP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Mn	MnMngeslCP8.2	01.05.2005	
Mn	MnMngeslCP10.1	01.01.2004	
Mn	MnMngeslCP15.1	01.10.2006	
Mn	MnMngeslCP16.1	01.02.2007	
N	NNgesCFC1.1	01.01.1989	01.12.1994
N	NNgesCFC1.2	01.12.1994	31.01.1995
N	NNgesCFC2.1	01.02.1995	31.12.1997
N	NNgesCFC3.1	01.04.1996	01.09.1996
N	NNgesCFC3.2	01.09.1996	31.12.1997
N	NNgesCFC4.1	01.07.1997	30.11.1999
N	NNgesCFC4.2	01.12.1999	31.12.2003
N	NNgesCFC5.1	01.06.1999	30.11.1999

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

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

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

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

Zn	ZnZngesICP16.1	01.02.2007	
Zn	ZnZngesICP17.1	01.10.2006	

ELEMENTBESTIMMUNGSMETHODEN

Al - Cl

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

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.11.2001

A L U M I N I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6

Probengeber AS 52

Injektionsschalter IS5

Lachgas-Brennerkopf

Chemikalien:

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

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

Standardlösungen:

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

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

Einzelbestimmung:

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

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

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

Al

Einzelbestimmung: **Mehrelementbestimmung:**

Untersuchungsmethode: ANULL, GBL1.1, EXT12H2O.1

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

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

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

Durchführung:

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

Al

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Geräteparameter AAS(Fl) Analytic Jena Vario6

Spektrometer

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

Flamme

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

Probengeber

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

QC-Parameter

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

Kalibrations-Bedingungen

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

Proben-Statistik

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.11.2001

ALUMINIUM

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

geeignet für:

Boden	AKE1.1, AKEG2.1
Pflanze	
Humus	
Wasser	

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

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

Al

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6

Probengeber AS 52

Injektionsschalter IS5

Lachgas-Brennerkopf, modifizierte Form

Chemikalien:

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

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

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

Standardlösungen:

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

Achtung:

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

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

Al

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: AKE1.1, AKEG2.1

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

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

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

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

Durchführung:

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

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Geräteparameter AAS(Fl) Analytic Jena Vario 6

Spektrometer

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

Flamme

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

Probengeber

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

QC-Parameter

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

Kalibrations-Bedingungen

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

Proben-Statistik

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.02.2003

ALUMINIUM

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Al

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

Standardlösung HE10: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn-, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der K-, Na-, P- und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l K, Na, P und S.
 Standardlösung HE20: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 1 ml der Al-, Ca-, Mg- und Mn-Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

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

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

Durchführung:

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

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

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

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

Al

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

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

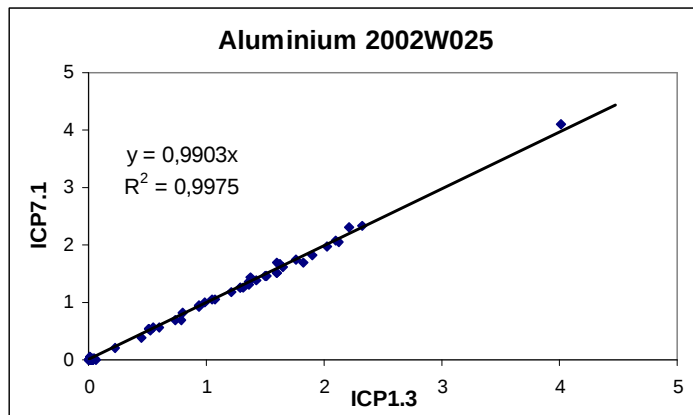
Auswertung/Datendokumentation:

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

Methodenvergleich ICP ICAP61E mit ICP Iris Advantage

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

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



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

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2006

ALUMINIUM

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

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

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

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

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

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

Al

Durchführung:

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

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2008

A L U M I N I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

- Standardlösung HE 0.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Al-, Mg-, Mn-, Na- und S-, 1 ml der K-, 2 ml der Fe-, sowie je 4 ml der Ca- und P-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Al, Mg, Mn, Na und S, 5 mg/l K, 10 mg/l Fe, 20 mg/l Ca und P.
- Standardlösung HE 2.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K-, Mn- und S-, je 2 ml der Mg- und P-, sowie 4 ml der Na- Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 2,5 mg/l Al, Ca, Fe, K, Mn und S, 10 mg/l Mg und P, 20 mg/l Na.
- Standardlösung HE 5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Ca-, Fe- und K-, je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, sowie jeweils 4 ml der Al- und Mg-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Ca, Fe und K, 5 mg/l Mn, Na, P und S, 20 mg/l Al und Mg.
- Standardlösung HE 10: In einen 1000 ml-Glaskolben werden 0,1 ml der P-, 0,5 ml der Mg-, je 1 ml der Al- und Fe, je 2 ml der Ca-, K-, Mn- und Na-, sowie 4 ml der S-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l P, 2,5 mg/l Mg, 5 mg/l Al und Fe, 10 mg/l Ca, K, Mn und Na, 20 mg/l S

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

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

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

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

Al

Durchführung:

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

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 10.03.2003

ALUMINIUM

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

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

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

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

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

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

Durchführung:

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

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

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

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

Al

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

Qualitätskontrolle:

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

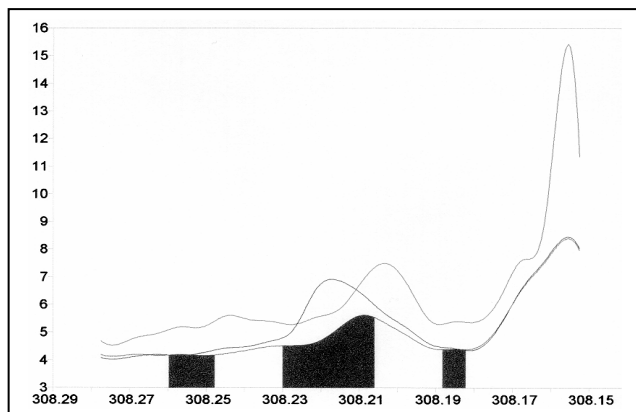
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Messung der Standardaufschlusslösungen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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Linienstörung und ihre Korrektur:

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



Anhang Nr. 1

Al	Alges	ICP(sim)	AlAlgesICP8.1	Al
----	-------	----------	---------------	----

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

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.05.2005

A L U M I N I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

Standardlösungen:

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

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

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

Al

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

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

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

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

Al

Durchführung:

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

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

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

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

Qualitätskontrolle:

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

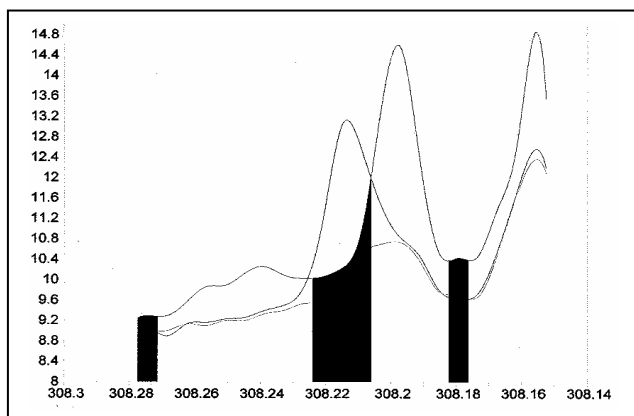
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Messung der Standardaufschlusslösungen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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Linienstörung und ihre Korrektur:

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



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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

A L U M I N I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

Al

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

Der Blank wird in der jeweiligen Perkolutionslösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

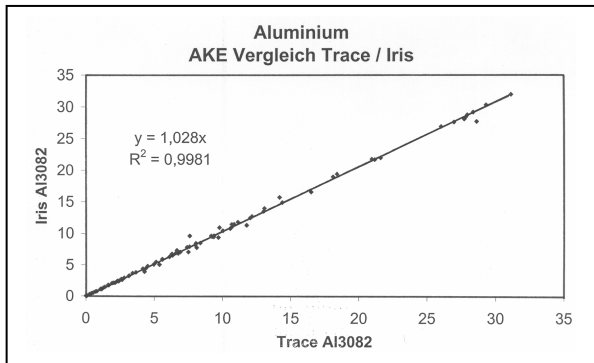
Methodenvergleich ICP Trace-Analyzer mit ICP Iris Advantage:

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

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

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

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



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

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

A L U M I N I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Al

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

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

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

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

Standardlösung DAN 4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,1 ml der Cd-, 0,15 ml der Co-, je 0,2 ml der Cr- und Ni-, sowie je 1 ml der Cu- und Pb-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Mn- 0,125 ml der K-, 0,25 ml der Zn- sowie 1 ml der Fe - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Al- und Mg-, je 1 ml der Ca- und P-, sowie 1,5 ml der Na - AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 40 µg/l Cd, 60 µg/l Co, 80 µg/l Cr und Ni, 400 µg/l Cu und Pb, 1000 µg/l Zn, 0,4 mg/l Mn, 0,5 mg/l K, 4 mg/l Fe, 10 mg/l Al und Mg, 20 mg/l Ca und P, 30 mg/l Na.

Standardlösung DAN 5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,5 ml der Mn-, sowie 1,5 ml der Fe - ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,25 ml der Al- und Mg-, je 0,5 ml der K-, Na- und S-, 0,75 ml der P-, sowie 2 ml der Ca - AAS-Standardlösungen.
=> 2 mg/l Mn, 5 mg/l Al und Mg, 6 mg/l Fe, 10 mg/l K, Na und S, 15 mg/l P, 40 mg/l Ca.

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

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

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

Al

Durchführung:

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

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

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

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

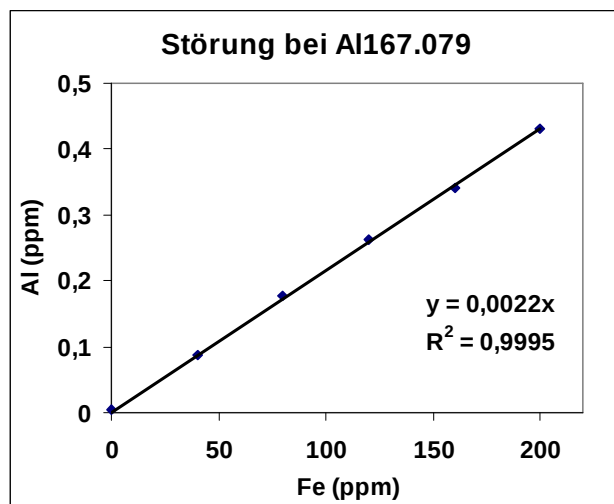
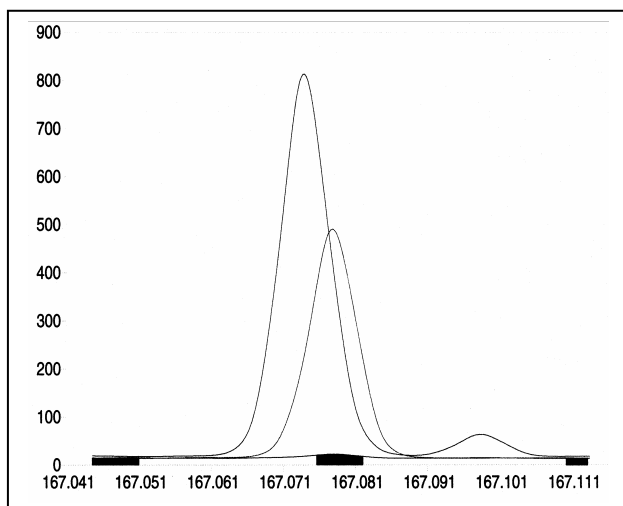
Auswertung/Datendokumentation:

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

Linienstörungen und ihre Korrektur:

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

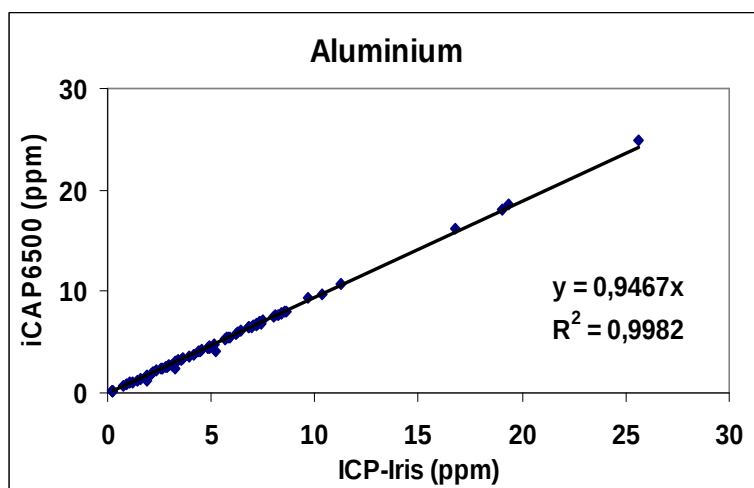
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0022)



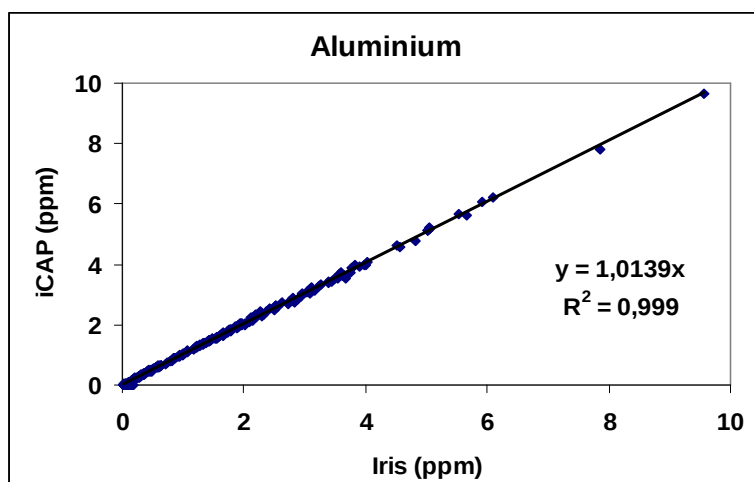
Die Interelementkorrekturfaktoren müssen in regelmäßigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich ICP-Iris / iCAP 6500:

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



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



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

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

A L U M I N I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Al

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

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

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

Al

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

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

Al

Durchführung:

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

Qualitätskontrolle:

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

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

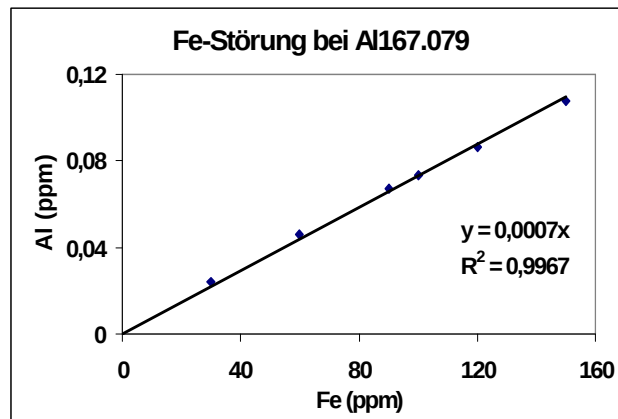
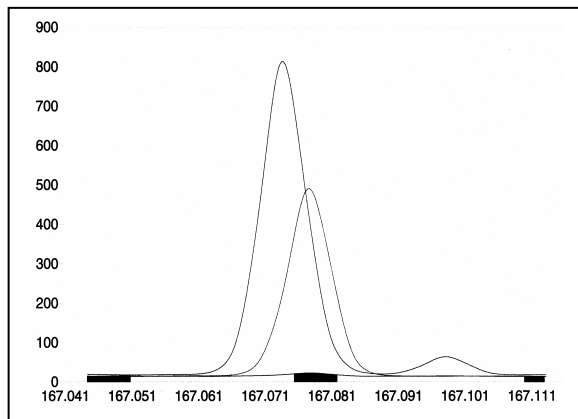
Auswertung/Datendokumentation:

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

Linienstörungen und ihre Korrektur:

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

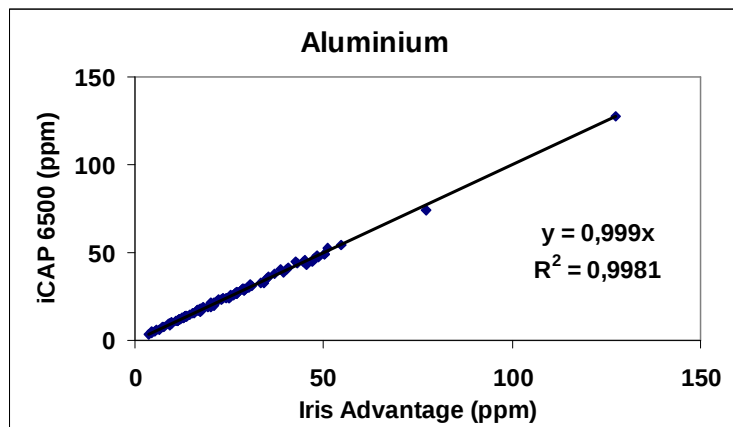
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0007)



Der Interelementkorrekturfaktor muss in regelmäßigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP 6500:

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



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

Al

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

A L U M I N I U M

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

geeignet für:

Boden	EXTOXT1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

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

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

Al

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

Durchführung:

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

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

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

Als Spüllösung wird der Blank verwendet.

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

Al

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 3.7

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

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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

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

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

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

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

Alk

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Titration TIM 900, Fa. Radiometer

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

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

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

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7

Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0 Fa. Merck

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

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

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

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

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

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

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

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

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

Mehrelementbestimmung:

ALK40	ALK43	ALK45
7,0	7,0	7,0
4,0	4,0	4,0

Kontrollstandards:

Puffer	PH 4,00
Puffer	PH 4,01
Puffer	PH 7,00

Durchführung:

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

Qualitätskontrolle:

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

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

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

Alk

Auswertung/Datendokumentation:

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

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

Methode: Alkalinität

Min. Bürettengeschw.: 1%

Maximalvolumen: 15 ml

Richtung: Absteigend

Max. Bürettengeschw.: 10,0%

keine Vordosierung

Autoskalierung

Anzahl EPs: 4

Probemenge in: Volumen

Ergebniseinheit: ml

Ergebnis als: Sum.

Endpunkt 1: 4,50 pH

Wartezeit 1: 10 Sekunden

Proportionalbande 1: 1,000 pH

Endpunkt 2: 4,30 pH

Wartezeit 2: 5 Sekunden

Proportionalbande 2: 0,500 pH

Endpunkt 3: 4,00 pH

Wartezeit 3: 5 Sekunden

Proportionalbande 3: 0,500 pH

Endpunkt 4: 3,70 pH

Wartezeit 4: 5 Sekunden

Proportionalbande 4: 0,5000 pH

Faktor 1: 1,0000

Ergebnisname 1: pH 4,50

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 1: ml

Faktor 2: 1,0000

Ergebnisname 2: pH 4,30

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 2: ml

Faktor 3: 1,0000

Ergebnisname 3: pH 4,00

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 3: ml

Faktor 4: 1,0000

Ergebnisname 4: pH 3,70

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 4: ml

Titrant Salzsäure

Konzentration: 0,0100 mol/l

Letzte Standardisierung: 16.5.2000

Benutzer: Supervisor

Methode: (Manuell eingegeben)

Elektrode pH30001-7 (1.11.99)

Temperatur: 25 °C

letzte Kalibrierung: 16.5.2000

Benutzer: Supervisor

Nullpunkt:

Puffer 1: 7,010 pH

Empfindlichkeit:

Puffer 2: 4,000 pH

Reagenzzugabe: (keine)

Rührzeit 10 sec

Blank:

Blankvolumen: 0,0000 ml

Rührgeschwindigkeit am Rührer selbst: 6

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK37

TITRATOR

ALK37TIT1.1

Alk

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 4.0

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

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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

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

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

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

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

Alk

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Titratortimer TIM 900, Fa. Radiometer

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

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

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

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7, Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0 Fa. Merck

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

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

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

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

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

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

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

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

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

Mehrelementbestimmung:

ALK40	ALK43	ALK45
7,0	7,0	7,0
4,0	4,0	4,0

Kontrollstandards:

Puffer	PH 4,00
Puffer	PH 4,01
Puffer	PH 7,00

Durchführung:

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

Qualitätskontrolle:

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

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

Methode: Alkalinität

Min. Bürettengeschw.: 1%

Maximalvolumen: 15 ml

Richtung: Absteigend

Max. Bürettengeschw.: 10,0%

keine Vordosierung

Autoskalierung

Anzahl EPs: 4

Probemenge in:

Volumen

Ergebniseinheit: ml

Ergebnis als:

Sum.

Endpunkt 1:

4,50 pH

Wartezeit 1:

10 Sekunden

Proportionalbande 1:

1,000 pH

Endpunkt 2:

4,30 pH

Wartezeit 2:

5 Sekunden

Proportionalbande 2:

0,500 pH

Endpunkt 3:

4,00 pH

Wartezeit 3:

5 Sekunden

Proportionalbande 3:

0,500 pH

Endpunkt 4:

3,70 pH

Wartezeit 4:

5 Sekunden

Proportionalbande 4:

0,5000 pH

Faktor 1:

1,0000

Ergebnisname 1:

pH 4,50

Molekulargewicht:

100,000

Ergebniseinheit 1:

ml

Faktor 2:

1,0000

Ergebnisname 2:

pH 4,30

Molekulargewicht:

100,000

Ergebniseinheit 2:

ml

Faktor 3:

1,0000

Ergebnisname 3:

pH 4,00

Molekulargewicht:

100,000

Ergebniseinheit 3:

ml

Faktor 4:

1,0000

Ergebnisname 4:

pH 3,70

Molekulargewicht:

100,000

Ergebniseinheit 4:

ml

Titrant

Salzsäure

Konzentration:

0,0100 mol/l

Letzte Standardisierung:

16.5.2000

Benutzer:

Supervisor

Methode:

(Manuell eingegeben)

Elektrode

pH30001-7 (1.11.99)

Temperatur:

25 °C

letzte Kalibrierung:

16.5.2000

Benutzer:

Supervisor

Nullpunkt:

Puffer 1:

7,010 pH

Empfindlichkeit:

Puffer 2:

4,000 pH

Reagenzzugabe:

(keine)

Rührzeit

10 sec

Blank:

Blankvolumen:

0,0000 ml

Rührgeschwindigkeit am Rührer selbst: 6

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK40

TITRATOR

ALK40TIT1.1

Alk

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 4.3

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

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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

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

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

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

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

Alk

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Titratortimer TIM 900, Fa. Radiometer

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

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

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

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7

Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0, Fa. Merck

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

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

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

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

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

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

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

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

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

Mehrelementbestimmung:

ALK40	ALK43	ALK45
7,0	7,0	7,0
4,0	4,0	4,0

Kontrollstandards:

Puffer	PH 4,00
Puffer	PH 4,01
Puffer	PH 7,00

Durchführung:

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

Qualitätskontrolle:

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5
Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz	QIB2.1	s. Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLBEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und alle 10 Proben, erlaubte Abweichung +/- 0,02 (s.o.). Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer. Bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0,02 werden die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na ₂ CO ₃ -Kontrollstandard 0,0001 M: Zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen. Bei 20 ml-Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen. Bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung, bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

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

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK43

TITRATOR

ALK43TIT1.1

Alk

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT PH 4.5

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

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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

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

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

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

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

Alk

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

Titratortimer TIM 900, Fa. Radiometer

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

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

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

Software TimTalk 9, Version 2.0, Fa. Radiometer

Einstabmesskette pH3001-7

Temperaturfühler T201, Fa. Radiometer

Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

Pufferlösungen: pH 4.0, 7.0, Fa. Merck

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

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

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumhydroxid: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na₂CO₃ (p.a.)

Lösungen:

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

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

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

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

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

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

Eichung/Standards:

Einzelbestimmung:

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

Mehrelementbestimmung:

ALK40	ALK43	ALK45
7,0	7,0	7,0
4,0	4,0	4,0

Kontrollstandards:

Puffer	PH 4,00
Puffer	PH 4,01
Puffer	PH 7,00

Durchführung:

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

Qualitätskontrolle:

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

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Methodenparameter Titrator TIM 900:**Methodenparameter:**

Methode: Alkalinität

Min. Bürettengeschw.: 1%

Maximalvolumen: 15 ml

Richtung: Absteigend

Max. Bürettengeschw.: 10,0%

keine Vordosierung

Autoskalierung

Anzahl EPs: 4

Probemenge in: Volumen

Ergebniseinheit: ml

Ergebnis als: Sum.

Endpunkt 1: 4,50 pH

Wartezeit 1: 10 Sekunden

Proportionalbande 1: 1,000 pH

Endpunkt 2: 4,30 pH

Wartezeit 2: 5 Sekunden

Proportionalbande 2: 0,500 pH

Endpunkt 3: 4,00 pH

Wartezeit 3: 5 Sekunden

Proportionalbande 3: 0,500 pH

Endpunkt 4: 3,70 pH

Wartezeit 4: 5 Sekunden

Proportionalbande 4: 0,5000 pH

Faktor 1: 1,0000

Ergebnisname 1: pH 4,50

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 1: ml

Faktor 2: 1,0000

Ergebnisname 2: pH 4,30

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 2: ml

Faktor 3: 1,0000

Ergebnisname 3: pH 4,00

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 3: ml

Faktor 4: 1,0000

Ergebnisname 4: pH 3,70

Molekulargewicht: 100,000

Ergebniseinheit 4: ml

Titrant : Salzsäure

Konzentration: 0,0100 mol/l

Letzte Standardisierung: 16.5.2000

Benutzer: Supervisor

Methode: (Manuell eingegeben)

Elektrode: pH30001-7 (1.11.99)

Temperatur: 25 °C

letzte Kalibrierung: 16.5.2000

Benutzer: Supervisor

Nullpunkt:

Puffer 1: 7,010 pH

Empfindlichkeit:

Puffer 2: 4,000 pH

Reagenzzugabe: (keine)

Rührzeit: 10 sec

Blank:

Blankvolumen: 0,0000 ml

Rührgeschwindigkeit am Rührer selbst: 6

Anhang Nr.

1

für

ALK

ALK45

TITRATOR

ALK45TIT1.1

Alk

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT - 43

KANN NUR RECHNERISCH ERMITTELT WERDEN !!!

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ALK1.1			

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

I. Berechnung:

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

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

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

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

Alk

II. Datendokumentation:

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

III. Methodenverweis:

ALK43TIT1.1 und folgende.

VI. Bemerkungen:

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT - 45

KANN NUR RECHNERISCH ERMITTELT WERDEN !!!

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ALK1.1			

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

I. Berechnung:

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

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

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

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

Alk

II. Datendokumentation:

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

III. Methodenverweis:

ALK45TIT1.1 und folgende.

VI. Bemerkungen:

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

ALKALINITÄT nach GRAN

KANN NUR RECHNERISCH ERMITTELT WERDEN !!!

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ALK1.1			

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

I. Berechnung:

Die mittels des Titrators ermittelten Säureverbrauchsmengen für die jeweiligen pH-Werte werden wie folgt mit dem Titer der Säure und dem vorgelegten Probenvolumen verrechnet:

Zunächst wird berechnet wieviel mol Säure (H⁺) benötigt wird, um in der Probe eine den 4 pH-Werten entsprechende Protonenkonzentration einzustellen:

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

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

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

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

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

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

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

Der Korrelationskoeffizient sollte >0.99 sein.

II. Datendokumentation:

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

III. Methodenverweis:

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

VI. Bemerkungen:

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

Ba

B A R I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

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

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

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

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

Ba

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

Durchführung:

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

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

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

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

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

Ba

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.05.2005

Ba

B A R I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

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

Standardlösungen:

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

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

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

Ba

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

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

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

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

Ba

Durchführung:

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

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

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

Ba

B A R I U M

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

geeignet für:

Boden	AKT2.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

Standardlösung AKT: In einen 100 ml-Glaskolben werden 4 ml der Ba-Stammlösung und 10 ml der für die Perkolation verwendeten 0,1 molaren MgCl_2 -Lösung gegeben. Der Kolben wird mit H_2O bidemin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

=> 40 mg/l Ba

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen verwendet:

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

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

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

Ba

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

Der Blank wird in der 1:10 verdünnten 0,1 molaren $MgCl_2$ -Lösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

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

Alle Proben werden vor der Messung mit einem Dilutor mit H_2O bidemin. 1:10 verdünnt.

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

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

Qualitätskontrolle:

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

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

Anhang Nr.

1

für

Ba

Bages

ICP(sim)

BaBagesICP10.1

Geräteparameter:

Ba

ANALYSIS PREFERENCES

Sample Options		Source	
Repeats:	4	Light Source:	ICAP
Delay time:	0 seconds		
Sample flush time:	75 seconds		
		☒ Auto-Increment Sample Names	
		☐ Use Sample Weight Corrections	
		☐ Use Manual Plasma Conditions	
Analysis Maximum Integration Times (seconds)		Calibration Mode	
Low WL Range:	10	Concentration	
High WL Range:	1		

Source Settings

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

Sequence Automation

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

Internal Standard

Internal Standard Timing Group

Internal Standard Lines

Select Internal Stds...

Gate 1 (sec):

0

Gate 2 (sec):

0

Use as Internal Std Only

Referencing Lines

Lines that Reference NO Internal Standard

Ba230.424{146}

>>

<<

Element Subarray Report

Element, Wavelength and Order					Left Background			Right Background		
	Subarray	Subarray	Examination	Examination	?	Location	Width	?	Location	Width
	Width	Height	Location	Width						
Ba230.424{146}	21	3	10	3	☒	1	1	☒	21	1

Element Standards Report

Element, Wavelength and Order	Calibration Standards										Calibration Details				
	Blank*		Ba10		Ba20		Ba30		Ba40*		Ba50		A0	A1	A2
	?	Conc	?	Conc	?	Conc	?	Conc	?	Conc	?	Conc	Offset	Gain	Curvature
Ba230.424{146}	☒	0	☒		☒	20	☒		☒		☒		1,526340	0,223620	-0,000100

* verwendete Standards für die Nachkalibration

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

Ba

B A R I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

Störungen:

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

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

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

Ba

Analysengeräte und Zubehör:

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

Chemikalien:

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

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

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

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

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

Ba

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ba

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

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

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

Ba

Durchführung:

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

Qualitätskontrolle:

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

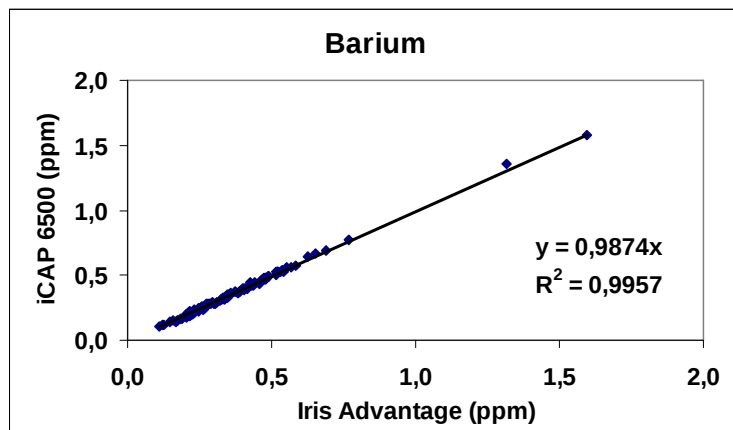
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

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



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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.1999

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(1,0)	100

geeignet für:

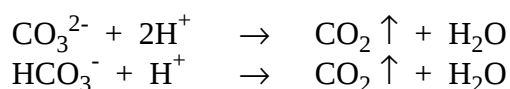
Boden	GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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



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

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

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

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

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

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

C

Analysengeräte und Zubehör:

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

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

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

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

Chemikalien:

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

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

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Dimatec)

Phosphorsäure (85 %) (p.a.)

TIC-Katalysator, poröses Trägermaterial (G3195)

Trägermaterial TIC Raschig-Ringe (R1725)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

keine

2. Reagenzlösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

Haltbarkeit:

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

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

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

Einzelbestimmung:

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

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

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

Mehrelementbestimmung:

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

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

Qualitätskontrolle:

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

C

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

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

C

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

geeignet für:

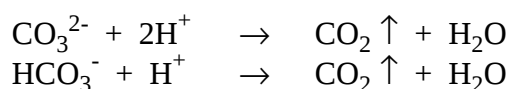
Boden	GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

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

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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



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

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

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

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

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

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

C

Analysengeräte und Zubehör:

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

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

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

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

Chemikalien:

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

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

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa. Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Phosphorsäure (85 %) (p.a.)

TIC-Katalysator, poröses Trägermaterial (G3195)

Trägermaterial TIC Raschig-Ringe (R1725)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

keine

2. Reagenzlösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

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

=> 1 g/l C

Haltbarkeit:

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

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

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

Einzelbestimmung:

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

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

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

Mehrelementbestimmung:

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

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

Qualitätskontrolle:

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

C

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

Auswertung/Datendokumentation:

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

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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 20.08.2004

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

C

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

geeignet für:

Boden	ATNULL
Humus	ATNULL
Pflanze	ATNULL
Wasser	

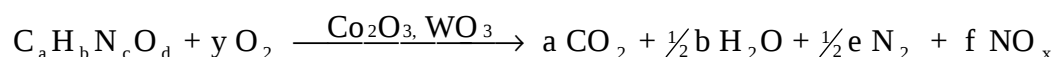
Methodenverweise:

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

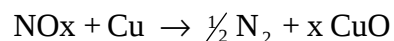
Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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



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



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

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

C

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

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

Störungen:

keine

Analysengeräte und Zubehör:

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

Mikrowaage von Sartorius, ME5 0,001 mg

Zinnkapseln, 5 x 9 mm

Verschlusswerkzeug für die Zinnkapseln, Fa. Hekatech

Mikrotiterplatten

Pinzette, gerade und gebogen

Mikrospatel

Ionisationsgebläse Sartorius YIB01-0DR

Ascheeinsatz 17 mm, aus Keramik, Fa Hekatech

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

Chemikalien:

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

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

Quarzwolle

Quarzsplitter

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

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

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

Lösungen:

Keine

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

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

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

Eichung:

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

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

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

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

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

1 leere Zinnkartusche, Byp = Bypass

1 leere Zinnkartusche, Blk = Blank

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

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

1-2 Kontrollstandards, Smp = Sample

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

Durchführung:

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

Qualitätskontrolle:

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

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

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

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

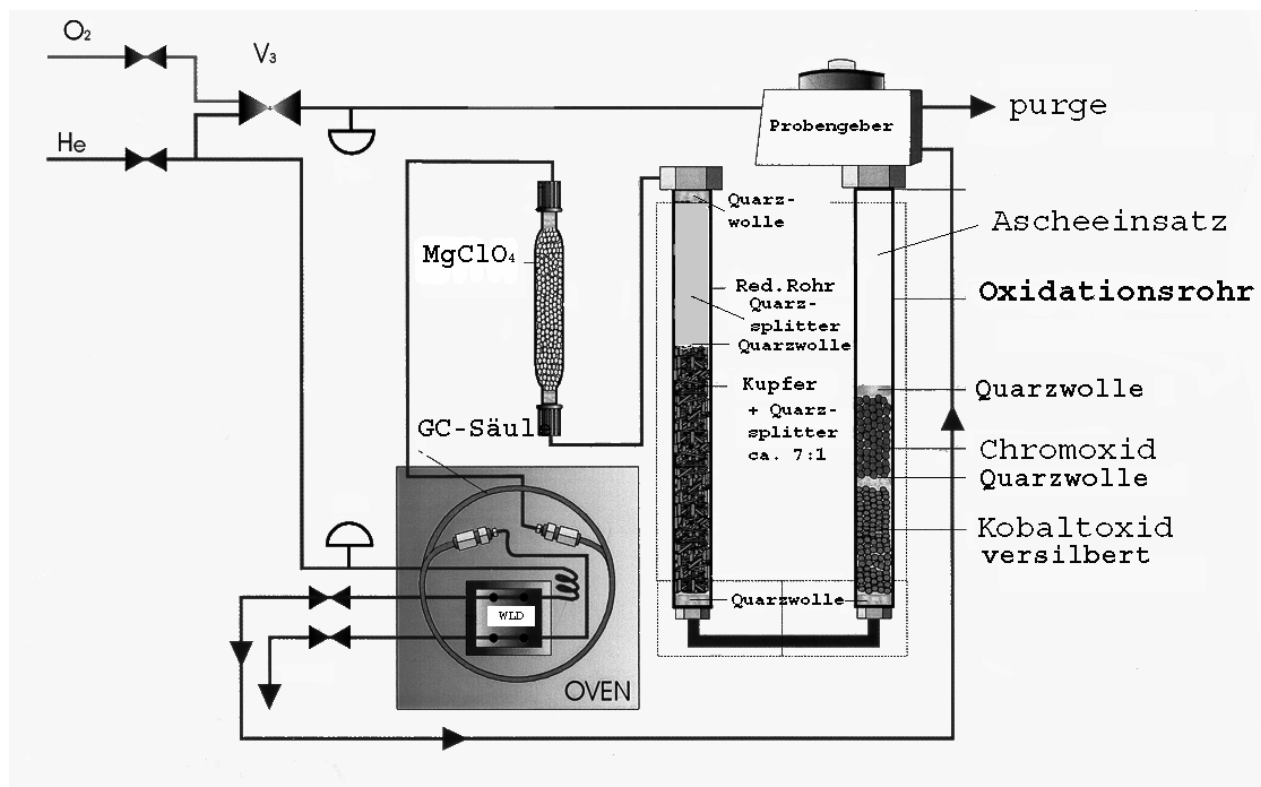
C

Auswertung/Datendokumentation:

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

Flussdiagramm Euro EA, Hekatech:

C



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

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.1999

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

C

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

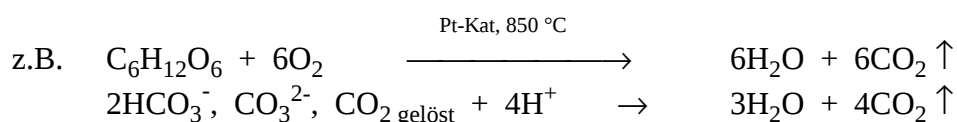
Norm	In Anlehnung an DIN EN 1484
HFA	D31.1.4.1
HFA-Code	D;8;2;1;4;2;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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



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

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.1	2

Störungen:

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

C

Analysengeräte und Zubehör:

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

Probennehmer Gilson 222, mit Dilutor

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

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

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelskatalysator, G3250, Dimatec)

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa.Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

Keine

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen => 1 g/l C

Haltbarkeit:

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

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.1	3

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

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

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

<u>3. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
50,0 mg/l C	100
100,0 mg/l C	100
150,0 mg/l C	100
200,0 mg/l C	100
250,0 mg/l C	100
300,0 mg/l C	100
350,0 mg/l C	100
400,0 mg/l C	100
450,0 mg/l C	100
500,0 mg/l C	100

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.1	4

Kontrollstandards	
TC5	5,0 mg/l
TC10	10,0 mg/l
TC20	20,0 mg/l
TC30	30,0 mg/l
TC50	50,0 mg/l
TC80	80,0 mg/l
TC100	100,0 mg/l
TC150	150,0 mg/l

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

Qualitätskontrolle:

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 1, ≤ 1 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: $\leq$ Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt.1.1	TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤ 3 % sein sollte.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Kohlenstoff-Bilanz	QCB1.1	Siehe Anleitung
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung: 5 %

Auswertung/Datendokumentation:

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.1	5

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TOC-Editor bearbeitet (s. Kurzanleitung TOC-DV1.2).

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.1	6

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.2	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.11.1999

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1	0,29	0,96	500

geeignet für:

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

Methodenverweise:

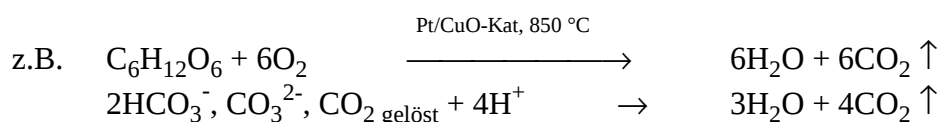
Norm	---
HFA	D31.1.4.1
HFA-Code	D;8;2;1;4;7;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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



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

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.2	2

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

C

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

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

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

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelskatalysator, G3250, Dimatec)

CuO auf Bimssteinträgermaterial (TNb-Katalysatorzusatz G3199, Dimatec)

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Dimatec)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

Keine

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen. $\Rightarrow 1 \text{ g/l C}$

Haltbarkeit:

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

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.2	3

Einzelbestimmung: Mehrelementbestimmung:

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

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

<u>3. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
50,0 mg/l C	100
100,0 mg/l C	100
150,0 mg/l C	100
200,0 mg/l C	100
250,0 mg/l C	100
300,0 mg/l C	100
350,0 mg/l C	100
400,0 mg/l C	100
450,0 mg/l C	100
500,0 mg/l C	100

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.2	4

<u>Kontrollstandards</u>	
TC5	5,0 mg/l
TC10	10,0 mg/l
TC20	20,0 mg/l
TC30	30,0 mg/l
TC50	50,0 mg/l
TC80	80,0 mg/l
TC100	100,0 mg/l
TC150	150,0 mg/l

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.2

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.2	5

Qualitätskontrolle:

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

C

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: $\leq 3\%$ bei Standardreihe 1, $\leq 1\%$ bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: $\leq$ Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1; Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt.1.1	TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen; es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreisser gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreisser gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreisser wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 3\%$ sein sollte.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Kohlenstoff-Bilanz	QCB1.1	Siehe Anleitung
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung: 5 %

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TOC-Editor bearbeitet (s. Kurzanleitung TOC-DV1.2).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.2	6

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.3	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1	0,13	0,45	500

geeignet für:

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

Methodenverweise:

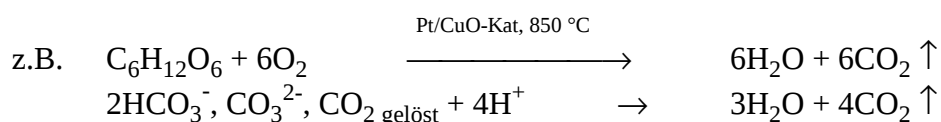
Norm	---
HFA	D31.3.4.3
HFA-Code	D;8;2;1;4;7;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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



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

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Kurzanleitung TOC3.3	Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.3	2

C

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

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

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

Probenehmer Gilson 222, mit Dilutor

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

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

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelskatalysator, G3250, Dimatec)

CuO auf Bimssteinträgermaterial (TNb-Katalysatorzusatz G3199, Dimatec)

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Dimatec)

Quarzwolle (B4070)

Platinwolle (R1735)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

Keine

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen.
=> 1 g/l C

Haltbarkeit:

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

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.3	3

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

<u>1. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
1,0 mg/l C	200
2,0 mg/l C	200
3,0 mg/l C	200
4,0 mg/l C	200
5,0 mg/l C	200
6,0 mg/l C	200
7,0 mg/l C	200
8,0 mg/l C	200
9,0 mg/l C	200
10,0 mg/l C	200

<u>2. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
20,0 mg/l C	200
20,0 mg/l C	200
30,0 mg/l C	200
40,0 mg/l C	200
50,0 mg/l C	200
60,0 mg/l C	200
70,0 mg/l C	200
80,0 mg/l C	200
90,0 mg/l C	200
200,0 mg/l C	200

<u>3. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
50,0 mg/l C	200
200,0 mg/l C	200
250,0 mg/l C	200
200,0 mg/l C	200
250,0 mg/l C	200
300,0 mg/l C	200
350,0 mg/l C	200
400,0 mg/l C	200
450,0 mg/l C	200
500,0 mg/l C	200

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.3	4

<u>Kontrollstandards</u>	
TC5	5,0 mg/l
TC20	20,0 mg/l
TC20	20,0 mg/l
TC30	30,0 mg/l
TC50	50,0 mg/l
TC80	80,0 mg/l
TC200	200,0 mg/l
TC250	250,0 mg/l

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.2

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.3	5

Qualitätskontrolle:

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

C

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 1, ≤ 2 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: $\leq$ Bestimmungsgrenze für Standardreihe 2. Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt1.1	TC5, TC20, TC20, TC30, TC50, TC80, TC200; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 20 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 20 %, bei TC20-TC200 5 %.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤ 3 % sein sollte.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Kohlenstoff-Bilanz	QCB1.1	Siehe Anleitung
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %

Auswertung/Datendokumentation:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC3	CCgesTOC3.3	6

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC4	CCgesTOC4.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 28.08.2008

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
CNMIK1.1, CNMIKF1.1	0,467	1,46	500

geeignet für:

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

Methodenverweise:

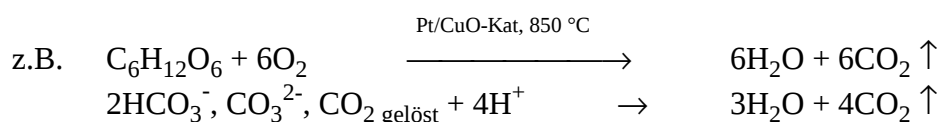
Norm	---
HFA	D31.1.5.1
HFA-Code	D;8;2;1;4;7;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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



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

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Kurzanleitung TOC 4.1	Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC4	CCgesTOC4.1	2

C

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

Störungen:

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

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 2000, Fa. Dimatec

Probenehmer Dimatoc 2000 mit Dilutor, Fa. Dimatec

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

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

Chemikalien:

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr (Kugelnkatalysator, G3250, Fa. Dimatec)

CuO auf Bimssteinträgermaterial (TNb-Kombinationskatalysator G3198, Fa. Dimatec)

Halogenabsorber Z: (kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa. Dimatec)

Halogenabsorber B: (kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec)

Quarzwolle (B4070)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

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

Eichung/Standards:

Stammlösung:

TOC-Standardlösung 1 g/ C, (LAB2015, Fa. Dimatec)

Haltbarkeit:

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

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Eichung frisch angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Eichstandards:

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

Kontrollstandards:

Die Kontrollstandards werden mit 0,25M K₂SO₄-Lösung angesetzt.

Die Kontrollstandards müssen täglich frisch angesetzt werden!

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC4	CCgesTOC4.1	3

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

<u>1. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
1,0 mg/l C	200
2,0 mg/l C	200
3,0 mg/l C	200
4,0 mg/l C	200
5,0 mg/l C	200
6,0 mg/l C	200
7,0 mg/l C	200
8,0 mg/l C	200
9,0 mg/l C	200
10,0 mg/l C	200

<u>2. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
20,0 mg/l C	200
20,0 mg/l C	200
30,0 mg/l C	200
40,0 mg/l C	200
50,0 mg/l C	200
60,0 mg/l C	200
70,0 mg/l C	200
80,0 mg/l C	200
90,0 mg/l C	200
100,0 mg/l C	200

<u>3. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
50,0 mg/l C	200
100,0 mg/l C	200
150,0 mg/l C	200
200,0 mg/l C	200
250,0 mg/l C	200
300,0 mg/l C	200
350,0 mg/l C	200
400,0 mg/l C	200
450,0 mg/l C	200
500,0 mg/l C	200

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC4	CCgesTOC4.1	4

<u>Kontrollstandards</u>	
TC5	5,0 mg/l
TC10	10,0 mg/l
TC20	20,0 mg/l
TC30	30,0 mg/l
TC50	50,0 mg/l
TC80	80,0 mg/l
TC100	100,0 mg/l

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC4.1

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC4	CCgesTOC4.1	5

Qualitätskontrolle:

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

C

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 2ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt; berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 2, ≤ 2 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: $\leq$ Bestimmungsgrenze für Standardreihe 2; die Eichkurve sollte linear sein
Kontrollstandard	QKSt1.1	TC5, TC20, TC20, TC30, TC50, TC80, TC200; Messung aller Standards nach der Eichung, alle 5 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen, es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 20 %, bei TC20-TC200 5 %
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung; das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch, wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet die maximal 3 % sein darf, wurde ein Ausreißer gefunden werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt, nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet der ≤ 3 % sein sollte
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Cges	TOC4	CCgesTOC4.1	6

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
C	CO ₃	CN	CCO3CNS1.1	-	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 20.08.2004

C A R B O N A T

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ATNULL		0,25 mg abs.	5 mg abs.

geeignet für:

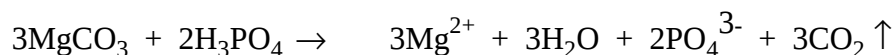
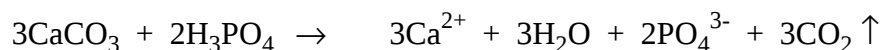
Boden	ATNULL
Humus	ATNULL
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	D;8;1;1;2;-1;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Carbonatbestimmung werden die im Boden oder Humus vorkommenden Carbonate, die überwiegend als CaCO₃, aber auch als MgCO₃, CaMg(CO₃)₂ (Dolomit), FeCO₃, Na₂CO₃ vorkommen, mit Phosphorsäure (H₃PO₄) zerstört. Die Proben werden in Keramikschißchen bei 100°C mit der Säure versetzt:



Das aus den Carbonaten entstehende CO₂-Gas wird durch das Trägergas Helium zur Wärmeleitfähigkeitsmesszelle des Messgerätes transportiert. Als Trägergas wird Helium verwendet, da es keine Reaktionen eingeht. Vor dem Eintritt in die Messzelle wird das Gas durch eine Wasserfalle (Glasgefäß) und ein mit MgClO₄ gefülltes Glasrohr geleitet, um das Wasser aus dem Gasstrom zu entfernen, da H₂O wie Kohlendioxid in der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle (WLD) ein Signal erzeugen würde. Das aus Kohlendioxid und Helium bestehende Gasgemisch durchströmt dann die Messzelle, deren Spannung mit der der Referenzmesszelle, die nur von Helium durchströmt wird, verglichen wird. Die Höhe der Spannungsdifferenz ist ein Maß für die CO₂-Konzentration. Gemessen wird die Peakfläche.

Mit erfasst werden auch decarboxylierte aromatische Verbindungen, aus denen mit H₃PO₄ ebenfalls CO₂ freigesetzt wird, oder Sulfide, aus denen H₂S freigesetzt wird, oder Sulfite, aus denen SO₂ entsteht. Diese Verbindungen sind jedoch in den meisten Böden in vernachlässigbaren Konzentrationen vorhanden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang1: Gasflussdiagramm Gerätekurzanleitung CN2.1	Betriebsanleitung Elementaranalysator Euro EA Smith, Soil Analysis 1983

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
C	CO ₃	CN	CCO3CNS1.1	-	2

Störungen:

keine

C

Analysengeräte und Zubehör:

CN-Analysator Euro EA von Fa. Hekatech
IC-Kit 3100 M von Hekatech
Dispensette

Analysenwaage
Keramikschißchen von Fa. Hekatech

Chemikalien:

Ortho-Phosphorsäure H₃PO₄ 85 %ig
Calciumcarbonat CaCO₃, Urtitersubstanz Merck-Nr. 1020410 oder
Calciumcarbonat-Prezipitat CaCO₃ p.a., Merck-Nr. 102060
Magnesiumperchlorat MgClO₄ M.223.21, Hekatech-Nr.: 33821900
Quarzwolle

Lösungen:

H₃PO₄ Phosphorsäure 50 %ig: 85 %ige H₃PO₄ mit demin. Wasser 1:1,5 verdünnen.

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

CaCO₃ C-Gehalt: 12 %

Eichung:

Vor Beginn der Messung wird eine Eichung durchgeführt.

Die Messung der Eichsubstanzen erfolgt unter dem Programmteil ANALYSIS wie in der Kurzanleitung CN2.1 beschrieben. Es wird zunächst erstens eine Blindprobe (Bypass = BYP) als sogen. Rohrputzer gemessen. Danach werden eine Zinnkartusche mit 10 mg CaCO₃ und eine Zinnkartusche mit 30 mg CaCO₃ für die Berechnung des Eichfaktors gemessen.

Anschließend werden zwei weitere CaCO₃-Proben mit 10 bzw. 30 mg als special samples (SPC), sowie ein BCO₃-Standard zur Kontrolle der Eichung gemessen.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung CN2.1 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
C	CO3	CN	CCO3CNS1.1	-	3

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

C

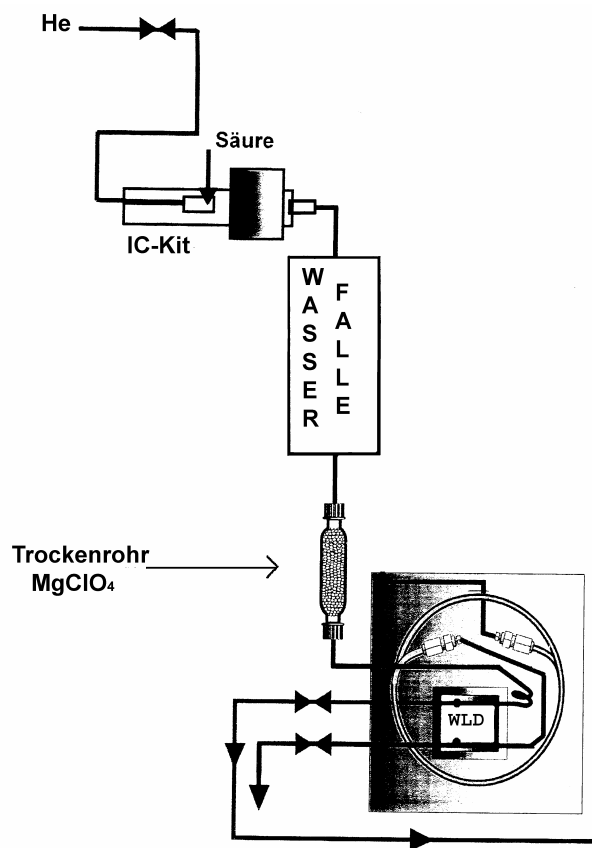
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QStM.1.2	9,5% C, erlaubte Abweichung 10%
Kohlenstoff-Bilanz Festproben	QCB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5% aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen C-Gehalte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Flussdiagramm IC-Kit Hekatech:

C



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO ₃	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

C A R B O N A T

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
CO ₃ ges2.1		(0,02)	100 %

geeignet für:

Boden	CO ₃ ges2.1
Humus	CO ₃ ges2.1
Pflanze	
Wasser	

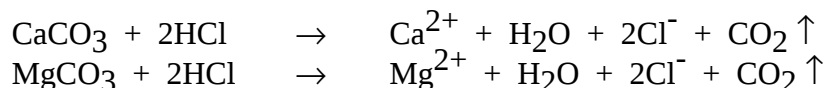
Methodenverweise:

Norm	---
HFA	D31.3.1.6/D31.3.2.5
HFA-Code	D;14;1;1;2;1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Carbonate einer Boden- oder Humusprobe werden durch Zugabe von Salzsäure in einem druckdicht verschlossenen Gefäß zersetzt. Das entstehende Kohlendioxid führt zu einer Druckerhöhung in diesem Gefäß, die durch Druckaufnehmer gemessen werden kann. Sie ist proportional zum Carbonatgehalt der Probe.

Die Carbonate im Boden und Humus liegen überwiegend als CaCO₃, aber auch als MgCO₃, CaMg(CO₃)₂ (Dolomit), FeCO₃ und Na₂CO₃ vor. Sie werden durch Salzsäure zerstört, z.B.:



Mit erfasst werden auch decarboxylierte aromatische Verbindungen, aus denen mit HCl ebenfalls CO₂ freigesetzt wird, oder Sulfide aus denen H₂S freigesetzt wird, oder Sulfite, aus denen SO₂ entsteht. Diese Verbindungen sind jedoch in den meisten Böden und Humusaufgaben in vernachlässigbaren Konzentrationen vorhanden.

Das aus den Carbonaten entstehende CO₂-Gas führt bei konstantem Volumen, wie alle anderen Gase nach dem idealen Gasgesetz zu einer Druckerhöhung:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad R = 8,21 [\text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{K} \cdot \text{mol}] \quad \text{allgem. Gaskonstante}$$

Der Druck des entstehenden Gases ist bei konstantem Volumen also nur von der Temperatur T und der Molzahl n abhängig. Da Druck und Temperatur gemessen werden, lässt sich die Molzahl n berechnen. Über die Einwaage lässt sich dann der Carbonatgehalt des Bodens, bzw. Humus berechnen. Dieser wird häufig als % CaCO₃ angegeben, da das Carbonat in Böden überwiegend als CaCO₃ vorliegt. In gedüngten Böden kann, je nach Zusammensetzung des Düngemittels, zusätzlich z.B. MgCO₃ (s.o.) vorliegen, sodass eine Angabe in % C sinnvoller ist.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
	D. Klosa, Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes in Sedimenten und Böden, Z. angew. Geol., 40 (1994) H. Platen, Wirtz, A., Bestimmung der Atmungsaktivität von Böden und Feststoffen mit dem Messsystem OxiTop-Control, Applikationen zur Analytik Nr. 2 WTW (1999) B. Horvath, A simple method for measuring the carbonat content of soils

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO ₃	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	2

Störungen:

Sulfide, Sulfite, aromatische Verbindungen, sowie Eisen- und Natriumcarbonate werden mit erfasst.

C

Analysengeräte und Zubehör:

OxiTop-Control-Kopf mit Drucksensor ± 1 Pa, Fa. WTW

OxiTop-Controller OC110, Fa. WTW

Kommunikationssoftware Achat OC2.3, Fa. WTW

Schnittstellenkabel AK 540/B, Fa. WTW

Glasflaschen DURAN-Glas, Fa. Schott, 250 ml mit Kunststoffummantelung (Splitterschutz)

Magnetrührstäbchen o.ä., 50 mm lang

Magnetrührer ohne Heizung

Thermometer 0.1 °C

Barometer

Waage 0.01 g

Chemikalien:

Salzsäure: HCl (p.a.) 25 %ig

Calciumcarbonat: CaCO₃-Prezipitat Merck-Nr. 2066, bei 105 °C getrocknet, im Exsikkator über Silicagel aufbewahrt.

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Calciumcarbonat CaCO₃

Durchführung:

1. Vortest zur Abschätzung des Carbonatgehalts:

Eine geringe Menge der gemahlenen Probe wird in ein Becherglas oder auf ein Uhrglas gegeben und mit einigen Spritzern HCl (25% 1:2 v:v) versetzt. Über das Ausmaß der Gasentwicklung lässt sich der Carbonatgehalt und damit die Einwaage der Bodenprobe abschätzen, s. Tabelle:

HCl-Wirkung	Bezeichnung	Carbonat gehalt in %	Einwaage in g
kein Aufbrausen	carbonatfrei	0	20
sehr schwache Reaktion	sehr carbonatarm	< 0.3	20
schwaches, nicht anhaltendes Aufbrausen	carbonatarm	0.2-1.5	20
deutliches, aber nicht anhaltendes Aufbrausen	carbonathaltig	2-10	10
starkes, langanhaltendes Aufbrausen	carbonatreich	10-20	2
sehr starkes und langanhaltendes Aufbrausen	sehr carbonatreich	> 20	1

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO ₃	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	3

C

2. Vorbereitung der Apparatur für die Messung:

a) Eichung der Apparatur

Für die Berechnung der Eichgeraden werden 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 und 700 mg CaCO₃-Prezipitat in die Glasflaschen eingewogen, und, wie unter „Messung“ beschrieben, analysiert. Die Enddrücke der CaCO₃-Analysen werden auf 1013 HPa und 21°C (= 294,15K) normiert:

$$\text{normierter Messwert [HPa]} = \frac{\text{Messwert [HPa]} \times 1013 \text{ HPa} \times 294,15 \text{ K}}{\text{Luftdruck [HPa]} \times \text{Temperatur [K]}}$$

Diese Messwerte werden gegen die Einwaage (mg CaCO₃) grafisch aufgetragen und die lineare Regression berechnet. Der Korrelationskoeffizient sollte $\geq 0,9995$ sein. Die Geradengleichung $y=ax+b$ wird zur Berechnung der Messwerte y verwendet. Für x werden die jeweiligen Messwerte (Enddrücke) in HPa eingegeben. Die Eichung muss bei einer Veränderung des Volumens (z.B. andere Gefäße) wiederholt werden. Sie sollte, auch wenn keine Veränderungen an der Apparatur vorgenommen wurden, im halbjährigen Abstand wiederholt werden. Die Faktoren a und b sind in der Excel-Datei „Auswerteformblatt-lims.xls“ hinterlegt und müssen hier geändert werden, wenn sie sich verändert haben.

b) Dichtigkeitsprüfung:

Mindestens einmal in der Woche sollte eine Dichtigkeitsprüfung ,wie folgt, durchgeführt werden:

In alle Apparaturen 0,5 g CaCO₃ einwiegen, Magnetrührstäbchen in die Flasche geben, und mit demin. Wasser bis zum Eichstrich auffüllen. Den Köcher mit 10 ml 25 %iger HCl befüllen und unter den Messkopf schrauben. Messkopf fest (gasdicht) mit der Flasche verschrauben. Messkopf starten (s.u.), Flasche kippen, bis die Säure aus dem Köcher herausläuft. Circa die Hälfte der Säure zur Probe zudosieren, schwenken, Reaktion abwarten, restliche Säure zudosieren und die Reaktion ablaufen lassen. Kontrollieren, (s.u.) ob der Enddruck von ca. 202 HPa (bei 1013 HPa Luftdruck; 21 °C Umgebungstemperatur) über den gesamten Messzeitraum von 30 min gehalten wird. Der Druck darf dabei um nicht mehr als 3 HPa abfallen.

Sollte der Luftdruck, bzw. die Außentemperatur von 1013 HPa bzw. 21°C abweichen, so muss der erreichte Enddruck folgendermaßen korrigiert werden: Messwert durch den während der Messung herrschenden Druck dividieren und mit 1013 multiplizieren. Ergebnis durch 273,15 + Umgebungstemperatur während der Messung dividieren und mit 294,15 K multiplizieren.

3. Messung:

- Die mit dem Vortest ermittelte Menge Probe (gemahlen in der Kugelmühle), CaCO₃-Prezipitat oder Standardsubstanz, in die Glasflasche einwiegen. Wurde kein Vortest durchgeführt oder ist dieser zweifelhaft, nur 1 g Probe einwiegen, da bei zu starkem, zu schnellem Druckanstieg der Messkopf beschädigt werden kann. Die Probe mit Wasser befeuchten (Wasserzugabe bis zum Eichstrich an der Glasflasche), um die Luft an den Partikeln zu verdrängen. Es soll eine rührfähige Suspension entstehen. Rührstäbchen hineingeben und den Köcher unter dem Messkopf mit ca. 10 ml 25%iger HCl befüllen. Messkopf mit der Glasflasche fest verschrauben. Darauf achten, dass die Dichtung richtig sitzt und sich keine Bodenteilchen zwischen Gummi und Glas befinden. Auf keinen Fall fetten! Umgebungstemperatur und Luftdruck notieren.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO3	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	4

C

- Messkopf starten:
 Controller einschalten (ON/OFF)
 Am Controller die Taste „*Kommunikation mit den Messköpfen*“ (oberste Taste links) drücken; es erscheint:
Aktion wählen
 - Probe starten (dieses sollte unterlegt sein)
 - Alle Daten abrufen
 RUN/ENTER drücken;
 es erscheint:
 Probe xxxxxx-xx
 Typ p0,5h
 Messber. Druck
 Enddatum aktuelles Datum
 -Identnummer 00
 -starten (dieses sollte unterlegt sein)
 RUN/ENTER drücken;
 es erscheint:
 Probe xxxxxx-xx
 Bitte Controller an den Messkopf (Symbol) halten!
 Der Controller muss dann in die Nähe (ca. 5 cm) des Messkopfes gehalten werden. Er piept, wenn der Messkopf gestartet wurde;
 im Display erscheint:
 Probe xxxxxx-xx
 „Messkopf n“
 ! gestartet !
 Alle vorbereiteten Messköpfe so der Reihe nach starten.
- Anschließend die Flaschen vorsichtig so weit kippen, dass die Hälfte der Säure aus dem Köcher in die Probensuspension fließt. Vorsichtig schwenken. Bei sehr heftiger Reaktion warten, bis diese abgeklungen ist. Nach und nach weitere Säure zudosieren. Die Reaktion sollte dabei nicht zu heftig sein. Ist alle Säure zur Probe zudosiert, die Glasflasche auf den Magnetprüher stellen. Diesen auf eine Geschwindigkeit einstellen, die eine gute Durchmischung von Probe und Lösung ermöglicht. Die Glasflasche möglichst nur an der Schraubkappe anfassen, um eine Erwärmung zu vermeiden. Zwischen Glasflasche und Magnetprüher eine Styroporplatte legen, um eine Erwärmung der Flasche zu vermeiden. Während der Messzeit die Glasflasche mehrmals vorsichtig schwenken.
- Die Druckentwicklung wird über einen Zeitraum von 30 min aufgezeichnet. Der Druckverlauf kann während der Messung verfolgt werden. Messdaten vom Controller abrufen:
 Controller einschalten (ON/OFF)
 Am Controller die Taste „*Kommunikation mit den Messköpfen*“ drücken, es erscheint:
Aktion wählen
 - Probe starten (dieses sollte unterlegt sein)
 -Alle Daten abrufen

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO3	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	5

Am Controller die Taste „Kommunikation mit den Messköpfen“ drücken;
es erscheint:

Aktion wählen

- Probe starten
- Alle Daten abrufen

Durch Drücken der „Pfeil-nach-unten-Taste“ den Balken auf „Alle Daten abrufen“ verschieben.

Den Controller an den ersten Messkopf halten (40 cm – 1 m), RUN/ENTER drücken. Die Daten werden jetzt vom Messkopf in den Controller übertragen. Sofort anschliessend alle weiteren Messköpfe abrufen. Durch Drücken der „Tabelle-Taste“ (oberste rechteckige Taste rechts) erscheint eine Liste der Proben im Display. Fertig analysierte Proben sind „abgehakt“ und der Statusbalken ist komplett ausgefüllt. In Arbeit befindliche Proben haben keinen Haken hinter der Probenidentifikationsnummer. Die Füllung des Statusbalkens zeigt den Fortschritt der Messung an. Mit den „Pfeil-nach-oben/unten-Tasten“ kann aus dieser Liste die anzuzeigende Probe ausgewählt (unterlegt) werden. Nach Drücken der „Diagrammtaste“ (2te Taste von oben links) wird die Druckverlaufskurve im Display des Controllers sichtbar. Ist der Druckanstieg nicht kontinuierlich, fällt der Druck nach anfänglichem Anstieg wieder ab, kann die Messung der Probe abgebrochen werden. Hierzu die Taste „GLP“ (unterste Taste links) drücken und mit den „Pfeil-nach-unten/unten-Tasten“ den Balken auf „Wartung“ legen; RUN/ENTER drücken; es erscheint:

- Fert. Prb. Löschen (hiermit können fertig gemessene Proben gelöscht werden)
- Reset/Freigabe (Messung abbrechen!)
- Daten auslesen

Den Balken auf „Reset/Freigabe“ legen und mit RUN/ENTER den entsprechenden Messkopf freigeben, d.h. die Messung abbrechen.

- Nach Beendigung der jeweiligen Messung kontrollieren, ob sich der Luftdruck geändert hat. Sollte sich dieser um mehr als 1 HPa, verglichen mit dem Druck zu Beginn der Messung, geändert haben, so muss die Messung der Probe wiederholt werden!
- Ist der Druckanstieg nicht abgeschlossen, so hat die Messzeit von 0,5 h (30 min) nicht ausgereicht (z.B. Dolomit). Die Probe muss dann mit einer Messzeit von 1 h wiederholt werden. Hierzu die Messzeit vor dem Starten der entsprechenden Proben auf 1 Stunde einstellen:

Die Taste „GLP“ (unterste Taste links) drücken.

Mit den „Pfeil-nach-oben/unten-Tasten“ den Balken auf

- „Einstellungen“ bewegen,

RUN/ENTER drücken, den Balken auf

- „Laufzeit“ bewegen,

RUN/ENTER drücken und die Messzeit mit der „Pfeil-nach-oben-Taste“ auf 1 h verlängern, RUN/ENTER zum Speichern drücken. Durch Drücken der Taste „Kommunikation mit den Messköpfen“ (oberste Taste links) in den Startmodus zurückschalten. Die mit 1h Messzeit zu messenden Proben können jetzt gestartet werden. Wurden alle Proben mit 1-stündiger Messzeit gemessen, die Messzeit wieder auf 0,5 h zurückstellen.

- Nach der Messung den Messkopf von der Flasche abschrauben. Den Säurekocher abschrauben. Alle Teile der Apparatur, die Kontakt mit Säure oder Probe hatten, spülen und trocknen.
- Alle 10 Proben eine Standardprobe (BCO3) mit analysieren.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO3	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	6

C

4. Auslesen der Messdaten

- Nachdem die Messungen durchgeführt wurden, werden die Messergebnisse vom Controller auf den PC in die Kommunikationssoftware „Achat OC“ übertragen. Hierzu den Controller mit dem PC über das Schnittstellenkabel verbinden. Sich als User: „labor“, Passwort: „BDF“ an einem Rechner einloggen, auf dem die Software „Achat OC“ installiert ist.
- Das Programm Achat OC starten und den Controller einschalten.
- Im erscheinenden Fenster *Datei* → *Probenliste* anklicken.
- Es erscheint: die Liste der im Controller gespeicherten Datensätze.
Die entsprechende Zeile mit der Proben-ID durch Anklicken markieren. Die Zeile ist dann blau unterlegt. Durch Doppelklick auf die Zeile werden die Daten der Probe vom Controller gelesen, dies dauert einige Zeit. Ein Balken rechts unten im Fenster zeigt den Fortschritt der Datenübernahme an, und verschwindet nach erfolgter Datenübernahme. Die Daten sind dann im Fenster zu sehen. *Datei* → *In Zwischenablage kopieren* anklicken.
- In Excel:
Die Datei „H:\Carbonatbestimmung\Auswerteformblatt-lims.xls“ öffnen. In die Tabelle „Rohwerte“ gehen, und in das erste freie Feld in der ersten Zeile der Tabelle klicken. Mit *Bearbeiten* → *Einfügen* die Daten aus der Zwischenablage in die Tabelle kopieren.
Sollen weitere Datensätze in die Tabelle kopiert werden, das Excelfenster durch Anklicken des „oben rechts“ verkleinern und die Daten der nächsten Probe, wie oben beschrieben, aus dem Achatfenster über die Zwischenablage in die Excel-Tabelle kopieren.
- Datenkontrolle:
Von jeder Probe gibt es 3 Spalten in der Tabelle „Rohwerte“. In der dritten Spalte kann der Verlauf des Druckanstiegs angeschaut werden. Es sollte ein kontinuierlicher Druckanstieg zu erkennen sein, wobei die letzten 20 Werte um nicht mehr als ± 3 HPa schwanken dürfen. Außerdem sollte der Druckanstieg mindestens 20 HPa betragen. Ist der Druckanstieg geringer, und wurde weniger als 20 g eingewogen, so muss die Probe mit einer Einwaage von 20 g wiederholt werden. Beträgt der Druckanstieg mehr als 400 Hpa, so muss die Messung der Probe mit 1 g Einwaage wiederholt werden. Fällt der Druck ab, oder sind negative Werte zu verzeichnen, so muss die Probe ebenfalls wiederholt werden. Kann keine Druckkonstanz innerhalb der letzten 20 Werte erzielt werden, d.h. steigt der Druck weiter an, so muss die Messzeit von 0,5 h auf 1 h erhöht werden, und die Messung der Probe mit dieser Messzeit wiederholt werden (s.o.).
- Datenauswertung:
In die Tabelle „Ergebnisse“ wechseln. Folgende Daten eingeben:
 1. Spalte: WTW-Nummer, z.B. 031218-08 (8. Messung vom 18.12.2003), aus der Tabelle „Rohwerte“
 2. Spalte: Seriennummer
 3. Spalte: Probennummer oder Standardbezeichnung
 4. Spalte: Temperatur in °C (Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Messung)
 5. Spalte: Luftdruck in HPa (zum Zeitpunkt der Messung)
 6. Spalte: Einwaage in g
 7. Spalte: Enddruck der Messung in HPa, aus der Tabelle „Rohwerte“, (Werte <20 HPa werden als 0 eingegeben).
 8. Spalte: mg CaCO₃ für die LIMS-Eingabe in der Station „Messung“, wird von Excel berechnet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO ₃	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	7

- Datei und Ausdruck:

Die Datei im Verzeichnis „H:\Carbonatbestimmung\Daten“ unter „Datum-der-ersten-Messung.xls“ (JahrMonatTag.xls) speichern (z.B. 20031224.xls, 1. Messung am 24.12.2003).

Den Inhalt der Tabelle „Ergebnisse“ markieren und unter *Datei* → *Drucken* → *Markierung* ausdrucken (Querformat).

Excel und Achat OC schließen.

C

Hinweise:

- Beim Hantieren mit HCl, insbesondere beim Einfüllen in den Säureköcher, Schutzbrille und Handschuhe tragen und unter dem laufenden Abzug arbeiten!
- Die Anlage während der Messung vor Temperaturschwankungen bewahren. Abzug während der Messung abstellen! (Zugluft, Heizung), da sich das entstehende Gas mit der Temperatur ausdehnt, und das Messergebnis sonst verfälscht wird. Die Bestimmung ist sehr temperaturabhängig.
- Carbonate nur in Proben, deren pH(H₂O) > 6.2 ist, bestimmen.
- Zum Vermischen der Probe mit der Säure zwischen den Magnetrührer und den Kolben eine Styroporplatte o.ä. legen, um eine Erwärmung und damit Ausdehnung des Gases zu vermeiden.
- Bei Proben, die Dolomit enthalten, kann die Gasentwicklung, d.h. der Druckanstieg nach 30 min. noch nicht abgeschlossen sein. Sie müssen mit 60 min Reaktionszeit wiederholt werden.
- Nach längerem Stillstand der Anlage, mindestens jedoch einmal wöchentlich, eine Dichtigkeitsprüfung mit CaCO₃ durchführen.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standardmaterial	QStM.1.2	BCO ₃ : 9,5% C, erlaubte Abweichung 10%
Kohlenstoffbilanz Festproben	QCB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5% aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Dateneingabe ins LIMS:

- Einwaage (Ein), Luftdruck (ADruck) und Temperatur zum Zeitpunkt der Messung (ATemp) unter Untersuchungsmethode ins LIMS eingeben
- Messwerte mg CaCO₃ unter „Messung“ ins LIMS eingeben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO3	Druckaufnehmer	CCO3DRU1.1	8

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS1.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2000

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ATNULL		(2,0)	190 mg abs.

geeignet für:

Boden	ATNULL
Humus	ATNULL
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

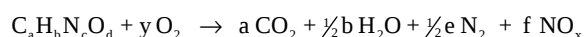
Norm	DIN ISO 10694
HFA	D31.2.1.1 / D31.2.2.1
HFA-Code	D;8;1;1;4;-1;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs wird die Probe in Edelstahlschiffchen eingewogen und der carbonatische Kohlenstoffanteil durch Zugabe von Salzsäure zerstört:



Der verbleibende organische Kohlenstoffanteil wird durch Verbrennung der so vorbehandelten Probe im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von 950 °C aufgeschlossen. Während der Verbrennung wird mittels einer keramischen Lanze Sauerstoff auf die Probe geblasen, wodurch eine vollständige Oxidation der C- und N-Verbindungen gewährleistet ist. Bei der Oxidation der C- und N-haltigen Verbindungen entstehen folgende Stoffe:



Da organische Substanz neben C, H, O und N auch S sowie Halogene enthält, entstehen neben den oben aufgeführten Verbindungen, flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Hinter dem Verbrennungsrohr befinden sich mit MgClO_4 gefüllte Glasrohre, die das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Als Trägergas wird Helium verwendet, da es keine Reaktionen eingeht. Das aus Kohlendioxid, Stickstoff, Stickoxiden, Halogenen, Schwefeldioxid und Helium bestehende Gasmisch wird in einem Glaszylinder (Gasballastvolumen) gesammelt und durchströmt nach Druckausgleich eine nichtdispersive, für Kohlendioxid spezifische Infrarotmesszelle. Kohlendioxid absorbiert als aus verschiedenen Atomen zusammengesetztes Molekül Infrarotlicht spezifisch. Aus diesem Grund werden die sich im Gasstrom befindenden anderen Gase nicht mitgemessen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang1: Gasflussdiagramm Gerätekurzanleitung CNS3.2	Betriebsanleitung CN-2000 Leco Smith, Soil Analysis 1983

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS1.1	2

Störungen:

Analysengeräte und Zubehör:

CN-2000 Elementaranalysator, Fa. Leco
 Analysenwaage Sartorius M5P oder Sartorius Typ 1712, mit RS232
 Edelstahlschiffchen, Fa. Leco
 ca. 15 mm lange, 8 mm breite Quarzschiffchen (Sonderanfertigung), für kleine Einwaagen
 Sandbad

Chemikalien:

Antimon-Metall (Sb), Leco-Nr. 769-608
 Cu-Stäbchen, Lüdi AG, Nr. 99.0603.10 oder Fa. Leco
 Ethylendinitrilotetraessigsäure EDTA Titriplex II (p.a.) Merck Nr. 1.08417, oder Leco Nr. 502-092
 Glaswolle
 Kaliumjodid KJ (Merck Nr.105043, Leco Nr. 769-610)
 Magnesiumperchlorat (Anhydron), granuliert (p.a.), Leco Nr. 501-171 oder Merck Nr. 5874
 NaOH (20-30 mesh), granuliert, auf Silikatträger, Leco Nr. 502-174 (Lecosorb)
 Quarzwolle
 Salzsäure: HCl 10%

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

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

1. Grundeichung:

Nach Veränderungen am Gerät (z.B. anderes Gasballastvolumen, andere Messzelle), längerem Stillstand des Gerätes, bei der Erstinbetriebnahme des Gerätes, sowie bei einer Veränderung der Form der Eichkurve, die sich darin äussert, dass nach Drift- oder/und Blankkorrektur Abweichungen vom Sollwert bei der Messung von EDTA (oder anderen Eichsubstanzen) in verschiedenen Konzentrationsbereichen auftreten, muss eine Grundeichung durchgeführt werden.

Die Messung der Eichsubstanzen erfolgt unter dem Programmteil ANALYZE des Hauptmenüs. Es werden 30-40 EDTA-Proben mit Einwaagen zwischen 5 und 400 mg gemessen (aufsteigende oder absteigende Einwaagen).

Die ersten 5-6 Proben sollten Einlaufproben (EDTA) mittlerer Einwaage sein, die bei der Eichung nicht berücksichtigt werden.

Die Auswertung erfolgt über eine Regressionsanalyse. Die Eichkurve wird durch eine quadratische Gleichung beschrieben. Die Qualität der Eichung wird durch den Fit-Wert angegeben. Er sollte mindestens $<5 \cdot 10^{-4}$ ($r^2:0.9995$) betragen.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS1.1	3

C

2. Durchführung der Driftkorrektur:

Die Driftkorrektur bewirkt eine Parallelverschiebung der Eichkurve und kann nur dann angewandt werden, wenn sich lediglich die Lage, nicht jedoch die Form der Eichkurve verändert hat.

Vor der Messung (täglich) werden 3-5 Proben EDTA unterschiedlicher Einwaage (zwischen 10 und 200 mg Einwaage) gemessen. Treten prozentual gleichgroße Minder- oder Mehrbefunde auf, muss eine Driftkorrektur durchgeführt werden. Hierzu wird aus dem Hauptmenü der Punkt CALIBRATE, Unterpunkt DRIFT CORRECTION, Unterpunkt CARBON, gewählt. Es erscheint eine Liste der Messungen von Standards. Aus dieser Liste werden mit INCLUDE RESULTS 3-5 der zuletzt durchgeführten Messungen des gleichen Standards (EDTA) ausgewählt und mit PROCESS RESULTS verrechnet. Anschließend sollten nochmals mehrere Standards unterschiedlicher Einwaage gemessen werden, deren Messwerte nicht mehr als 3% vom Sollwert abweichen sollten.

Durchführung:

- In die Edelstahlschiffchen wird maximal 1 g der gemahlenen Bodenprobe eingewogen.
- Die Probe wird unter dem Abzug! tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt. Dabei darauf achten, dass die Probe vollständig benetzt wird. Durch die Kohlendioxidentwicklung bei der Zersetzung der Carbonate schäumt die Probe, je nachdem wie carbonathaltig die Probe ist, mehr oder wenig stark auf. Entsprechend vorsichtig sollte die HCl-Zugabe erfolgen. Ist die Probe "übergeschäumt" muss sie nochmal eingewogen werden. Es muss solange HCl zugegeben werden, wie die Probe noch aufschäumt. Ist keine Gasentwicklung nach HCl-Zugabe mehr zu beobachten, so sind alle Carbonate zersetzt worden.
- Die Schiffchen werden dann auf dem 60-70 °C heißen Sandbad unter dem Abzug bis zur Trocknung eingedampft. Dies dauert mehrere Stunden. Danach kann die Probe gemessen werden.
- Vor der Messung das zweite Anhydronrohr hinter dem Ofen (rechtes Rohr) durch ein Halogenabsorberrohr ersetzen. Hierzu ein leeres Anhydronrohr wie folgt befüllen: 13 mm Glaswolle, 20 mm Antimon-Metall (Sb), 13 mm Glaswolle, 64 mm Kaliumjodid (KJ), 13 mm Glaswolle, 20 mm Antimon-Metall, 13 mm Glaswolle. Nach Einsetzen des Rohres einen Dichtigkeitstest, wie in der Gerätekurzanleitung CNS3.2 beschrieben, durchführen. Bei zunehmender Belegung mit Halogenen verfärbt sich das Kaliumjodid im Rohr. Ist dieses vollkommen orange gefärbt, so muss die Füllung des Rohres erneuert werden. Dies kann schon nach wenigen Proben (<50) der Fall sein.
- Dann wird die Probe mit der Methode CN2 am Leco2000 gemessen. Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung CNS3.2 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS1.1	4

Qualitätskontrolle:

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

C

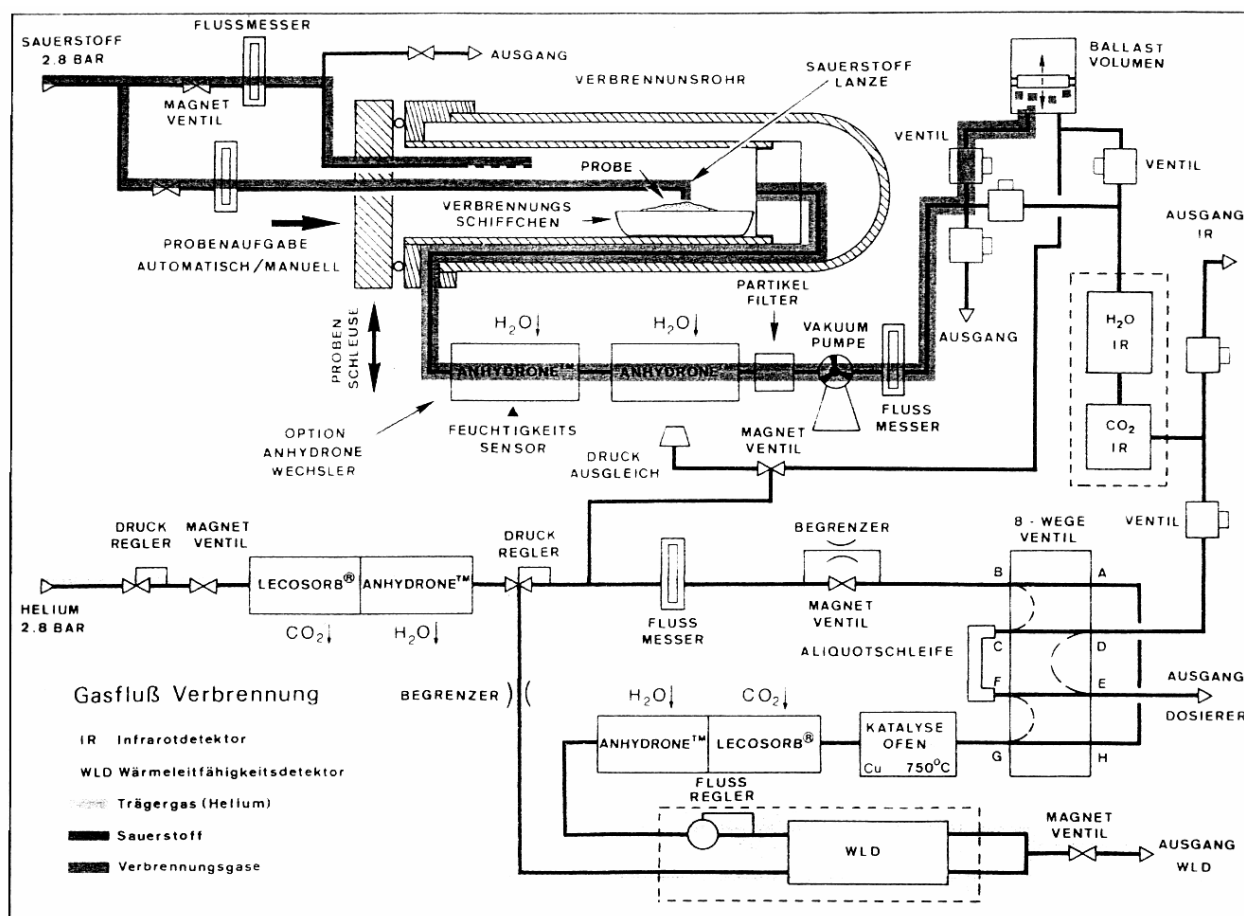
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.1	Es können drei Arten der Eichkurvenanpassung gewählt werden: Linear, quadratisch oder kubisch; Es wird ein FIT-Wert ausgegeben. Es sollte die Anpassung mit dem kleinsten FIT-Wert gewählt werden. Bei C sollte dies bei quadratischer Auswertung der Fall sein; der FIT-Wert muss $<5 \cdot 10^{-4}$ sein.
Standardmaterial	QStM.1.1	Solling 30-50 (Boden) 0,82 % C, erlaubte Abweichung 5 % Bodenstandard 1 (Boden) 1,02 % C, erlaubte Abweichung 5 % Bodenstandard 4 (Boden) 3,79 % C, erlaubte Abweichung 5 %; Messung eines Standards alle 10 Proben, je nach Probenart im Wechsel.
Kohlenstoff-Bilanz Festproben	QCB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

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

Flußdiagramm CN 2000 Leco:

C



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS2.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 20.08.2004

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

C

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

geeignet für:

Boden	ATNULL
Humus	ATNULL
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

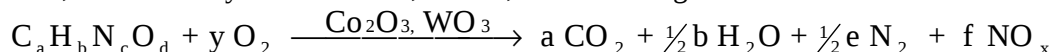
Norm	
HFA	D31.2.1.1/D31.2.2.1
HFA-Code	D;8;1;2;5;-2;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

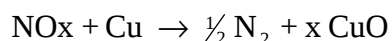
Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs wird die Probe in Silberkapseln eingewogen und der carbonatische Kohlenstoffanteil durch Zugabe von Salzsäure bei ca. 70 °C zerstört:



Anschließend wird die Probe (Boden-, oder Humusmaterial) im Sauerstoff/Heliumstrom bei einer Temperatur von 1000 °C verbrannt. Bei der Verbrennung im Oxidationsrohr, dass Kobalt- und Wolframoxid, die als Katalysatoren dienen, enthält, entstehen folgende Stoffe:



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



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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS2.1	2

Störungen: ---

Analysengeräte und Zubehör:

C

CN- Elementaranalysator Euro EA, mit automatischem Probengeber, Fa. Hekatech
Mikrowaage von Sartorius ME5 0,001 mg
Silberkapseln, 5 x 9 mm
Teflonplatte mit Aussparungen, in Größe der Kapseln
Verschlusswerkzeug für die Kapseln, Fa. Hekatech
Mikrotiterplatten
Pinzette, gerade und gebogen
Mikrospatel
Ionisationsgebläse, Sartorius YIB01-0DR
Ascheeinsatz 17 mm, aus Keramik, Fa Hekatech
Reduktionsrohr ,Quarzrohr mit Verjüngung auf 6 mm, Außendurchmesser 18 mm, Länge 450 mm
Trockenschrank

Chemikalien:

Ethylendinitrilotetraessigsäure EDTA Titriplex II (p.a.) Merck Nr. 1.08417
Magnesiumperchlorat, granuliert (p.a.), Merck Nr. 5874
Quarzwolle
Quarzsplitter
CHN-Oxidationsreaktor, für Aschefänger, fertig befüllt mit (von unten): Quarzwolle, 10 g Co₂O₃,
Quarzwolle 1,2 g WO₃ auf 12 g Al₂O₃, Quarzwolle, Nr. HE46830510, Fa. Hekatech

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Eichsubstanz:

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

Eichung:

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

5. Eine Probe als sogen. Rohrputzer oder Einlaufprobe zur Konditionierung des Gerätes (Byp = Bypass)
6. Eine leere Zinnkartusche zur Überprüfung der Sauberkeit des Probengeberbereichs (Smp = Sample)
7. Zwei EDTA-Standards (ca. 1 mg und 3 mg) als (Smp = Sample)
8. Eine oder mehrere Kontrollproben, angepasst an die zu messenden Proben (z.B. Spruce Needles bei Humus- und Pflanzenproben, Boden1 bei Boden).

Die Messwerte der EDTA- und Kontrollstandards sollten nicht mehr als 1 % vom Sollwert abweichen. Die Fläche der Blindwertpeaks sollte < 12000 Flächeneinheiten sein.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS2.1	3

C

Liegen die gemessenen Werte außerhalb der erlaubten Bereiche, so werden zunächst verschiedene Prüfungen am Gerät durchgeführt (s. Gerätekurzanleitung CN1.1). Führen diese nicht zu Messwerten von Standards und Blanks innerhalb der erlaubten Bereiche, so muss neu geeicht werden. Eine neue Eichung sollte außerdem nach dem Austausch des Oxidations- und/oder Reduktionreaktors erfolgen:

2 Konditionierungsproben (Zinnkartuschen mit Probe gefüllte), Byp = Bypass

1 leere Zinnkartusche, Byp = Bypass

1 leere Zinnkartusche, Blk = Blank

2 EDTA (ca. 1 und 3 mg), Std = Standard

2 EDTA (ca. 1 und 3 mg), Spc = Special

1-2 Kontrollstandards, Smp = Sample

Aus dem Blank und zwei EDTA-Standards wird die Eichung berechnet, die für die nachfolgenden Messungen verwendet werden kann.

Durchführung:

- In die Silberkapseln wird maximal 7 mg der gemahlene Bodenprobe eingewogen.
- Die Probe wird unter dem Abzug! tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt. Dabei darauf achten, dass die Probe vollständig benetzt wird. Durch die Kohlendioxidentwicklung bei der Zersetzung der Carbonate schäumt die Probe, je nachdem wie carbonathaltig die Probe ist, mehr oder wenig stark auf. Entsprechend vorsichtig sollte die HCl-Zugabe erfolgen. Ist die Probe "übergeschäumt" muss sie noch mal eingewogen werden. Es muss solange HCl zugegeben werden, bis die Probe nicht mehr aufschäumt. Ist keine Gasentwicklung nach HCl-Zugabe mehr zu beobachten, so sind alle Carbonate zersetzt worden.
- Die Silberkapseln werden dann im Trockenschrank unter dem Abzug bei 60-70 °C bis zur Trocknung eingedampft. Danach wird die Silberkapsel geschlossen und die Probe gemessen.
- Die Durchführung der Messung erfolgt, wie in der Gerätekurzanleitung CNS3.2 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	CN	CCorgCNS2.1	4

Qualitätskontrolle:

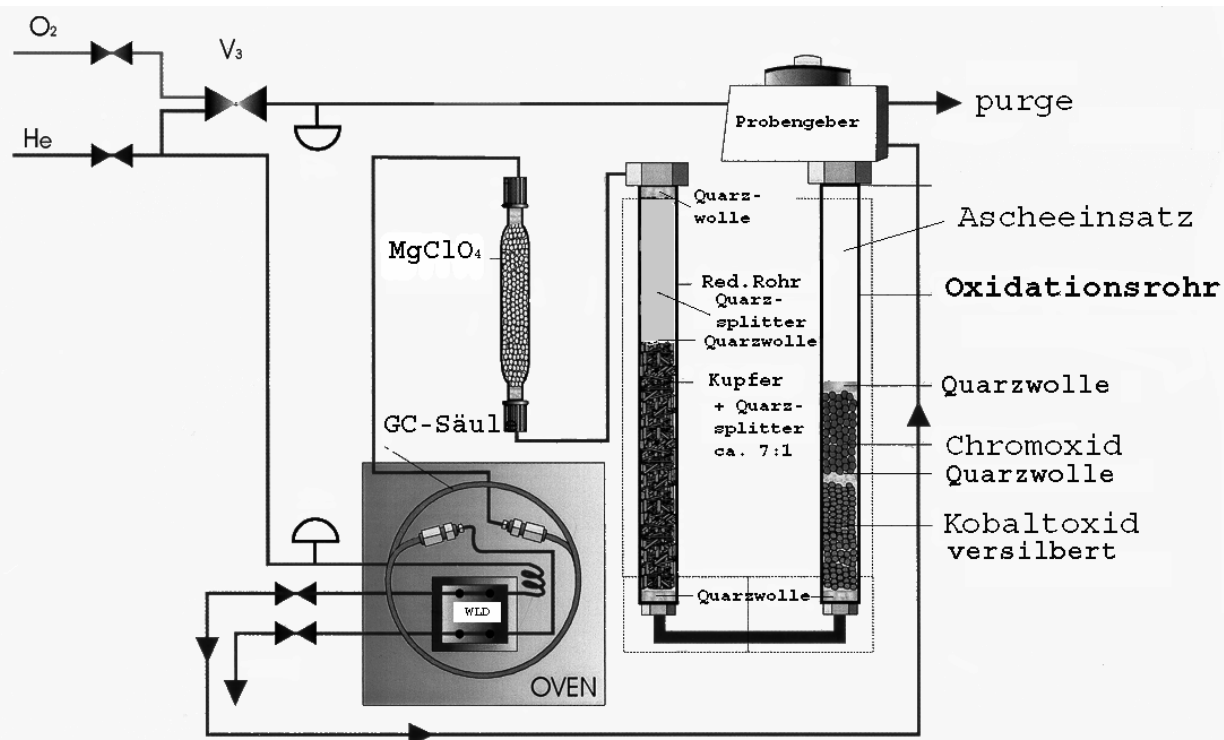
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

C

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.1	EDTA 41,10 % C, erlaubte Abweichung 3 % Boden1 (Boden) 3,5 % C, erlaubte Abweichung 5 %
Standard-Material	QStM.1.2	NFVH (Humus) 43,48 % C, erlaubte Abweichung 5 % BZE-HUM (Humus) 47,951 % C, erlaubte Abweichung 8 % Boden4 (Boden) 2,42 % C, erlaubte Abweichung 5 % BZE-THUE (Boden) 0,797 % C, erlaubte Abweichung 5 % BioSoil (Boden) 1,3 %, erlaubte Abweichung 10 % Messung eines Standards alle 10 Proben, je nach Probenart, im Wechsel
Kohlenstoff-Bilanz Festproben	QCB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Flussdiagramm Euro EA, Hekatech:

C



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.1999

K O H L E N S T O F F organisch

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(1,0)	500

geeignet für:

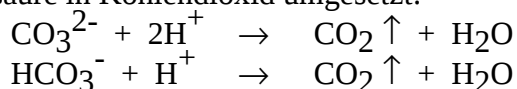
Boden	GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN 1484
HFA	D31.2.2.1/D31.2.4.1
HFA-Code	D;8;2;1;4;2;-1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

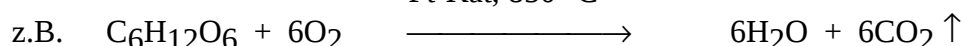
Der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch Ansäuern der Probe mit 10 %iger Salzsäure in Kohlendioxid umgesetzt:



Anschließend wird Trägergas (Sauerstoff) in die Probe eingeblasen, um das Kohlendioxid auszutreiben. Der verbleibende organische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Die angesäuerte, von Kohlendioxid befreite Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert:

Pt-Kat, 850 °C



Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert.

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Da Wasser IR-Licht absorbiert, wird es vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas, das nur noch aus Trägergas (Sauerstoff) und Kohlendioxid besteht, die Messzelle. Das Trägergas absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch Kohlendioxid kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Trägergas befindet. In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

Gemessen wird die Peakfläche, da organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks, gleich ist.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Kurzanleitung TOC3.1 Kurzanleitung TOC-DV1.2	Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 1998

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.1	2

C

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100 , Fa.Dimatec

Probennehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), Fa. Dimatec

Probengefäße 20 ml, aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr , Kugelkatalysator G3250, Fa.Dimatec

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa.Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Quarzwolle B4070, Fa. Dimatec

Platinwolle R1735, Fa. Dimatec

Salzsäure 25 % (p.a.)

Sauerstoff 4.5

Lösungen:

10 %ige Salzsäure (HCl): Zu 15 ml H_2O demin. werden 10 ml 25% ige HCl gegeben.

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC/OC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen $\Rightarrow$ 1 g/l C

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.1	3

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

<u>1. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
1,0 mg/l C	100
2,0 mg/l C	100
3,0 mg/l C	100
4,0 mg/l C	100
5,0 mg/l C	100
6,0 mg/l C	100
7,0 mg/l C	100
8,0 mg/l C	100
9,0 mg/l C	100
10,0 mg/l C	100

<u>2. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
10,0 mg/l C	100
20,0 mg/l C	100
30,0 mg/l C	100
40,0 mg/l C	100
50,0 mg/l C	100
60,0 mg/l C	100
70,0 mg/l C	100
80,0 mg/l C	100
90,0 mg/l C	100
100,0 mg/l C	100

<u>3. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
50,0 mg/l C	100
100,0 mg/l C	100
150,0 mg/l C	100
200,0 mg/l C	100
250,0 mg/l C	100
300,0 mg/l C	100
350,0 mg/l C	100
400,0 mg/l C	100
450,0 mg/l C	100
500,0 mg/l C	100

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.1	4

Kontrollstandards	
OC5	5,0 mg/l
OC10	10,0 mg/l
OC20	20,0 mg/l
OC30	30,0 mg/l
OC50	50,0 mg/l
OC80	80,0 mg/l
OC100	100,0 mg/l
OC150	150,0 mg/l

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: ≤ 3 % bei Standardreihe 1, ≤ 1 % bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: $\leq$ Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt.1.1	TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung: Das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der ≤ 3 % sein sollte.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Kohlenstoff-Bilanz	QCB1.1	Siehe Anleitung
Ionenbilanz / Leitfähigkeitsbilanz	QIB2.1	Siehe Anleitung

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.1	5

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TOC-Editor bearbeitet (s. Kurzanleitung TOC-DV1.2).

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.1	6

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.2	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

K O H L E N S T O F F organisch

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(1,0)	500

geeignet für:

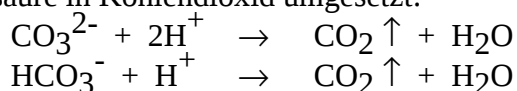
Boden	GBL 1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN 1484
HFA	D31.2.4.1
HFA-Code	D;8;2;1;4;2;-1

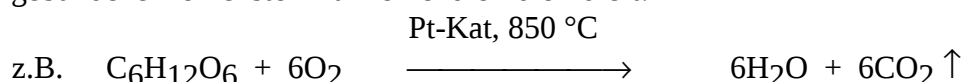
Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der anorganische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch Ansäuern der Probe mit 10 %iger Salzsäure in Kohlendioxid umgesetzt:



Anschließend wird Trägergas (Sauerstoff) in die Probe eingeblasen, um das Kohlendioxid auszutreiben. Der verbleibende organische Kohlenstoffanteil einer Probe wird durch katalytische Verbrennung bei 850 °C in Kohlendioxid umgesetzt.

Die angesäuerte, von Kohlendioxid befreite Probe wird in das mit Katalysator (Platin auf einem Trägermaterial) gefüllte und auf 850 °C aufgeheizte Verbrennungsrohr injiziert. Hier wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert:



Das Kohlendioxid wird durch einen Trägergasstrom (Sauerstoff) zur Messzelle transportiert.

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Da Wasser IR-Licht absorbiert, wird es vor der Messung durch Ausfrieren entfernt. Halogene werden im mit Zink- und Bronzeplättchen gefüllten Absorbergefäß gebunden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas, das nur noch aus Trägergas (Sauerstoff) und Kohlendioxid besteht, die Messzelle. Das Trägergas absorbiert als einatomiges Gas IR-Strahlung nicht. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch Kohlendioxid kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur Trägergas befindet. In Messkammer und Referenzkammer befindet sich eine Membran, die durch den Druckanstieg verformt wird. Hieraus resultiert ein elektrisches Signal, das proportional zur Kohlendioxidkonzentration ist.

Gemessen wird die Peakfläche, da organische Verbindungen ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten haben und zwar die Fläche der Peaks, nicht jedoch die Höhe der Peaks gleich ist.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Kurzanleitung TOC3.1	Bedienungsanleitung für Dimatoc 100, Fa. Dimatec, 2007

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.2	2

C

Störungen:

Halogene zerstören die Messzelle und werden deshalb im Halogen-Scrubber gebunden.

Analysengeräte und Zubehör:

TOC-Analysator (Total Organic Carbon) Dimatoc 100 ,Fa. Dimatec

Probennehmer Gilson 222, mit Dilutor

Probenrack mit 60 Positionen (6 x 10), Fa. Dimatec

Probengefäße 20 ml, aus Glas, mit Schraubdeckel zur Abdeckung der Gläser mit Aluminiumfolie

Chemikalien:

Kaliumhydrogenphthalat: $C_8H_5KO_4$ (p.a.)

Pt-Al-Katalysator für das Verbrennungsrohr, Kugelkatalysator G3250, Fa. Dimatec

Halogenabsorber Z: kleingeschnittenes Zinkblech, R1560, Fa.Dimatec

Halogenabsorber B: kleingeschnittenes Bronzeblech, R1565, Fa. Dimatec

Quarzwolle B4070, Fa. Dimatec

Platinwolle R1735, Fa. Dimatec

Salzsäure 25 %, (p.a.)

Sauerstoff, 4.5

Lösungen:

10 %ige Salzsäure (HCl): Zu 15 ml H_2O demin. werden 10 ml 25% ige HCl gegeben.

Eichung/Standards:

Stammlösung:

C (TC/OC-Lösung): 2,125 g Kaliumhydrogenphthalat in demin. H_2O (suprapur) lösen und auf 1 l auffüllen. $\Rightarrow 1 \text{ g/l C}$

Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 2 Monate geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Die Standards sind täglich frisch anzusetzen!

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.2	3

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

C

<u>1. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
1,0 mg/l C	100
2,0 mg/l C	100
3,0 mg/l C	100
4,0 mg/l C	100
5,0 mg/l C	100
6,0 mg/l C	100
7,0 mg/l C	100
8,0 mg/l C	100
9,0 mg/l C	100
10,0 mg/l C	100

<u>2. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
10,0 mg/l C	100
20,0 mg/l C	100
30,0 mg/l C	100
40,0 mg/l C	100
50,0 mg/l C	100
60,0 mg/l C	100
70,0 mg/l C	100
80,0 mg/l C	100
90,0 mg/l C	100
100,0 mg/l C	100

<u>3. Standardreihe</u> TC	Einspritzvol. [µl]
50,0 mg/l C	100
100,0 mg/l C	100
150,0 mg/l C	100
200,0 mg/l C	100
250,0 mg/l C	100
300,0 mg/l C	100
350,0 mg/l C	100
400,0 mg/l C	100
450,0 mg/l C	100
500,0 mg/l C	100

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.2	4

Kontrollstandards	
OC5	5,0 mg/l
OC10	10,0 mg/l
OC20	20,0 mg/l
OC30	30,0 mg/l
OC50	50,0 mg/l
OC80	80,0 mg/l
OC100	100,0 mg/l
OC150	150,0 mg/l

C

Durchführung:

siehe Gerätekurzanleitung TOC3.1

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Die Gerätesoftware passt den Eichkurvenverlauf optimal an, indem sie ab 3 Eichpunkten ein Polynom 1ter (linear) oder 2ter (quadratisch) Ordnung durch die Eichpunkte legt. Berechnet werden Verfahrensstandardabweichung, Sollwert: $\leq 3\%$ bei Standardreihe 1, $\leq 1\%$ bei Standardreihe 2, Verfahrensvariationskoeffizient, Prüfwert (nur bei linearer Kalibrierfunktion) Sollwert: $\leq$ Bestimmungsgrenze für Standardreihe 1. Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt.1.1	TC5, TC10, TC20, TC30, TC50, TC80, TC100; Messung aller Standards nach der Eichung. Alle 10 Proben wird ein Kontrollstandard mit ähnlicher Konzentration wie in den Proben gemessen. Es werden Standards unterschiedlicher Konzentration im Wechsel gemessen; erlaubte Abweichung bei TC5 10 %, bei TC10-TC100 5 %.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung: Das Gerät führt einen Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 3 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer werden Mittelwert und Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 3\%$ sein sollte.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Kohlenstoff-Bilanz	QCB1.1	Siehe Anleitung
Ionenbilanz / Leitfähigkeitsbilanz	QIB2.1	Siehe Anleitung

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.2	5

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen TC-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaps bearbeitet.

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Corg	TOC3	CCorgTOC2.2	6

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	AAS(Fl)	CaCagesAAS6.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.11.2001

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, AKH1.4, AKH2.4, GBL1.1, EXT12H2O1.1	0,014	0,044	20

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT12H2O1.1
Humus	AKH1.4, AKH2.4
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 7980
HFA	D11.1.4.1 u. D11.1.5.1
HFA-Code	D;1;1;2;1;3;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einer Luft/Acetylen-Flamme auf ca. 2300 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch die Flamme geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahlteten und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Ca bildet in der Flamme Aluminate, Phosphate und verschiedene Oxide. Diese Störung kann durch CsCl/La-Zusatz (Schinkel-Lösung) beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(Fl) 4.1 Kurzanleitung AAS-DV2.1	B. Welz: Atomabsorptionsspektroskopie, Weinheim, 1983 H. Schinkel: Fresenius Z. Anal. Chem. 317 S. 10-26, 1984

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	AAS(Fl)	CaCagesAAS6.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6
 Probengeber AS 52
 Injektionsschalter IS5
 Lachgas-Brennerkopf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel (Fa. Merck). Enthält 10 g/l CsCl und 100 g/l La.

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Stammlösung Standard ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 2,5 ml Na, Fe, K, Mg und Mn sowie je 5 ml Al und Ca der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben, mit 5 ml Schinkel-Lösung versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 =>100 mg/l Al und Ca, 50 mg/l Fe, K, Mg, Mn und Na.

Stammlösung Standard: AKH1.4: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml Mg und 5 ml Ca der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben, mit 5 ml Schinkel-Lösung versetzt und mit der Perkolutionslösung (0,2 m KCl) (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolutionslauf verwenden) aufgefüllt.
 =>100 mg/l Ca, 50 mg/l Mg.

Stammlösung Standard: AKH2.4: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 2,5 ml K und Mg sowie 5 ml Ca der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben, mit 5 ml Schinkel-Lösung versetzt und mit der Perkolutionslösung (0,2 m CsCl) (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkolutionslauf verwenden) aufgefüllt.
 =>100 mg/l Ca, 50 mg/l K und Mg.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	AAS(Fl)	CaCagesAAS6.1	3

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: ANULL, GBL1.1, EXT12H2O1.1:

Ca

<u>Standardreihe</u> [mg/l]			Na [mg/l]	K [mg/l]	Al [mg/l]	Ca [mg/l]	Fe [mg/l]	Mg [mg/l]	Mn [mg/l]
Blank:	0,0	Blank:	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S1:	4,0	S1:	1,5	2,0	5,0	4,0	2,0	1,0	1,0
S2:	8,0	S2:	3,0	4,0	10,0	8,0	4,0	2,0	2,0
S3:	12,0	S3:	4,5	6,0	15,0	12,0	6,0	3,0	4,0
S4:	16,0	S4:	6,0	8,0	20,0	16,0	8,0	4,0	6,0
S5:	20,0	S5:	---	---	25,0	20,0	10,0	5,0	8,0
Rekalibrations Standard	16,0								

Untersuchungsmethode: AKH 1.4

<u>Standardreihe</u> [mg/l]			Ca [mg/l]	Mg [mg/l]
Blank:	0,0	Blank:	0,0	0,0
S1:	4,0	S1:	4,0	1,0
S2:	8,0	S2:	8,0	2,0
S3:	12,0	S3:	12,0	3,0
S4:	16,0	S4:	16,0	4,0
S5:	20,0	S5:	20,0	5,0
Rekalibrations Standard	16,0			

Untersuchungsmethode: AKH 2.4

<u>Standardreihe</u> [mg/l]			Ca [mg/l]	Mg [mg/l]	K [mg/l]
Blank:	0,0	Blank:	0,0	0,0	0,0
S1:	4,0	S1:	4,0	1,0	2,0
S2:	8,0	S2:	8,0	2,0	4,0
S3:	12,0	S3:	12,0	3,0	6,0
S4:	16,0	S4:	16,0	4,0	8,0
S5:	20,0	S5:	20,0	5,0	---
Rekalibrations Standard	16,0				

<u>Kontrollstandard</u>	
K30 (QC 1)	10 mg/l Ca

<u>Kalibrier-Daten</u>	
R ²	0,999
Char. Konz.	0,1 mg/l / 1% A

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	AAS(Fl)	CaCagesAAS6.1	4

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (Fl) 4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode CaCagesAAS6.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Der Blank, der Stammlösungsstandard, der Kontrollstandard, die Verdünnungslösung am Probengeber und die Proben werden im Verhältnis 1:50 mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel versetzt. In die Probengefäße wird zuerst die notwendige Menge Schinkel-Lösung pipettiert und anschliessend die Probe zugegeben. Als Verdünnungsfaktor muss in der Probentabelle 1.02 eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Quadratische Anpassung der Eichkurve; Bestimmtheitsmass $\geq 0,999$
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Rekalkulation; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Der Standard Wasser HE1 wird alle 50 Proben mitgemessen; erlaubte Abweichung: 5 %
Al-Bilanz	QAIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU	Siehe Methodenbeschreibung

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung AAS-DV 2.1) bearbeitet.

Geräteparameter AAS(Fl) Analytic Jena Vario6

Spektrometer

Linie	422.7 nm	Spalt	1.2 nm
Lampen-Typ	M-HKL	Lampenstrom	5.0 mA
Integrations-Art	wiederh. Mittelw.	Integr. Zeit	1.5 s
PMT	320.0 V	D2HKL-Strom	12.8 mA
AZ-Zeit	5.0 s	Peak-Glättung	aus/aus
Verzögerung	5.0 s	Betriebsart	Einstrahl
HC/BC-Verst.	1:4	HC/BC-Tastverh.	3:6

Flamme

Flamme	C2H2/Luft		
Brenngas-Fluss	60 NL/h	Ges. Ox.	510 NL/h
Brennertyp	50 mm		
Br.Höhe	5 mm	Br.Winkel	0 °
Zerstäuber-Rate	7.0 mL/min		

Probengeber

Probengeber	AS52	Teller-Typ	89 Positionen
Arbeitsweise	manuell	Spülen	nach jeder Probe
Spülzeit	5 s		
Injekt.Schalter	aktiv	Ladezeit	--
Injekt.Zeit	--	Probenvolumen	10 mL
Verdünnung	automat. Verdünn.	Zugabe Ion.-Puffer	keine Zugabe durch
vor Verdünnung	keine Wdh.	Mischgefäß spülen	1 mal
Zugabe Ion.-Puffer	aus		

QC-Parameter

QC-Art	Konz.-Kontrolle		
QC Kontrollpr.1	QC 1	QC Kontrollpr.2	--
Konz.	10.000 mg/L	Konz.	--
Fehlergrenze	±3%	Fehlergrenze	--
Messwiederh.	aus	Reaktion	Rekalib.+Fortsetz.
Aufstock-Probe	--		
Konz. Aufstock-Pr.	--	Vol. Aufstock-Pr.	--
Kalibr.Std. Nr.	1	Erwart. Blindw. Ex	--
		Reaktion	Marke + Fortsetz.
QC Präzision	ein	Fehlergrenzen	--
R%-Kontrolle	markieren	RSD-Grenze	3.0 %
		R%-Grenze	4.0

Kalibrations-Bedingungen

Kalib.Verfahren	Standard-Kalibr.	Kalib.-Einheit	mg/L
Anzahl Std.	5	Umrechnungs-Fak.	1
Art d. Ref.-Proben	--	Herstellung Std.	durch Sampler
		Blindwertkorr.	aus
		Abgl.vor Bezugslösg.	aus
		Rekalibrier-Std. Nr.	4
Ausgabe-Einheit	mg/L	Umrechnungs-Fak.	1
Kalib.Statistik	Mittelwert	Messzyklen	4
		Leerzyklen	1
Stammlösung 1	100.000 mg/L	Stammlösung 2	--
Stammlösung 3	--	Stammlösung 4	--
Typ d. Kal.Kurve	nichtlinear	Achsenabschnitt	berechnen
Wichtung	aus	Grubbs-Stat.	ein (Mark.!)
Prüf. d. Kal.Kurve	1 x neu vermessen		

Proben-Statistik

Stat.Art	Mittelwert	Messzyklen	4
Sign.Niveau	95.4%	Leerzyklen	1
Grubbs-Stat.	ein (Mark.!)		

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	AAS(Fl)	CaCagesAAS7.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.11.2001

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG2.1	0,016	0,049	12,5

geeignet für:

Boden	AKE1.1, AKEG2.1
Pflanze	
Humus	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38406-14
HFA	D11.1.5.1
HFA-Code	D;1;2;2;1;3;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einer Lachgas/Acetylen-Flamme auf ca. 2900 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch die Flamme geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren, und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahnten, und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Ca bildet in der Flamme Aluminate, Phosphate und verschiedene Oxide. Diese Störung kann durch CsCl/La-Zusatz (Schinkel-Lösung) beseitigt werden.

Um das schlechte Fliessverhalten und die Aerosolbildung der NH₄Cl-Perkolationslösung zu verbessern, wird allen Proben ein Konditionierungsmittel zugegeben.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(Fl) 4.1 Kurzanleitung AAS-DV2.1	B. Welz: Atomabsorptionsspektroskopie, Weinheim, 1983 H. Schinkel: Fresenius Z. Anal. Chem. 317 S. 10-26, 1984

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	AAS(FI)	CaCagesAAS7.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer AAS Vario 6
 Probengeber AS 52
 Injektionsschalter IS5
 Lachgas-Brennerkopf, modifizierte Form

Chemikalien:

Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel (Fa. Merck). Enthält 10 g/l CsCl und 100 g/l La.
 Konditionierungslösung 1%-ig der Fa. Analytik Jena (Tenside, Gelantine und weitere Inhaltsstoffe)

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Stammlösung Standard AKE1.1: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Mg- und Na-, je 1 ml der Fe-, Mg- und K-, 2,5 ml der Ca-, sowie 5 ml der Al - Stammlösungen gegeben. Dazu kommen 5 ml Schinkel-Lösung. Es wird mit 1 n NH₄Cl-Lösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 =>100 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 20 mg/l Fe, K und Mn, 10 mg/l Mg und Na.

Achtung:

Standard, Blanklösung und Kontrollstandard müssen nach der Herstellung in Polyethylenflaschen aufbewahrt werden.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	AAS(Fl)	CaCagesAAS7.1	3

Einzelbestimmung:

Mehrelementbestimmung:

Untersuchungsmethode: AKE1.1, AKEG2.1

Ca

<u>Standardreihe</u>	
Blank:	Blank:
S1:	2,5
S2:	5,0
S3:	7,5
S4:	10,0
S5:	12,5
Rekalibrations Standard	10,0

	Al [mg/l]	Ca [mg/l]	Fe [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Mn [mg/l]	Na [mg/l]
Blank:	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S1:	5,0	2,5	1,0	0,4	0,5	1,0	0,5
S2:	10,0	5,0	2,0	0,8	1,0	2,0	1,0
S3:	15,0	7,5	3,0	1,2	1,5	3,0	1,5
S4:	20,0	10,0	4,0	1,6	2,0	4,0	2,0
S5:	25,0	12,5	---	2,0	---	---	---

<u>Kontrollstandard</u>
K30 (QC 1) 10 mg/l Ca

<u>Kalibrierdaten</u>
R ² 0,999
Char. Konz. 0,14 mg/l / 1% A

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (Fl) 4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode CaCagesAAS7.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Der Blank und der Stammlösungsstandard werden an die entsprechenden Positionen des Probengebertellers gestellt. Die Einzelstandards werden durch den Probengeber hergestellt.

Der Blank, der Kontrollstandard, die Verdünnungslösung des Probengebers und die Proben werden im Verhältnis 1:50 mit Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel, sowie im gleichen Verhältnis mit 1 %-iger Konditionierungslösung versetzt. In die Probengefäße wird zuerst die notwendige Menge Schinkel-Lösung und Konditionierungslösung pipettiert und anschliessend die Probe zugegeben. Als Verdünnungsfaktor muss in der Probentabelle 1,04 eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Rekalibration; erlaubte Abweichung 5 %.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter des LIMS eingetragen.

Geräteparameter AAS(Fl) Analytic Jena Vario 6

Ca

Spektrometer

Linie	422.7 nm	Spalt	1.2 nm
Lampen-Typ	HKL	Lampenstrom	6.0 mA
Integrations-Art	wiederh. Mittelw.	Integr. Zeit	1.5 s
PMT	264.0 V	D2HKL-Strom	25.2 mA
AZ-Zeit	5.0 s	Peak-Glättung	aus/aus
Verzögerung	7.0 s	Betriebsart	Einstrahl
HC/BC-Verst.	2:4	HC/BC-Tastverh.	2:6

Flamme

Flamme	C2H2/N20		
Brenngas-Fluss	230 NL/h	Ges. Ox.	405 NL/h
Brennertyp	50 mm		
Br.Höhe	5 mm	Br.Winkel	0 °
Zerstäuberrate	7.0 mL/min		

Probengeber

Probengeber	AS52	Teller-Typ	52 Positionen
Arbeitsweise	manuell	Spülen	nach jeder Probe
Spülzeit	10 s		
Injekt.Schalter	aktiv	Ladezeit	--
Injekt.Zeit	--	Probenvolumen	1 mL
Verdünnung	automat. Verdünn.	Zugabe Ion.-Puffer	keine Zugabe durch
vor Verdünnung	keine Wdh.	Mischgefäß spülen	1 mal
Zugabe Ion.-Puffer	aus		

QC-Parameter

QC-Art	Konz.-Kontrolle		--
QC Kontrollpr.1	QC 1	QC Kontrollpr.2	--
Konz.	10.0 mg/L	Konz.	--
Fehlergrenze	±3%	Fehlergrenze	--
Messwiederh.	aus	Reaktion	Rekalib.+Fortsetz.
Aufstock-Probe	--		
Konz. Aufstock-Pr.	--	Vol. Aufstock-Pr.	--
Kalibr.Std. Nr.	1	Erwart. Blindw. Ex	--
		Reaktion	Marke + Fortsetz.
QC Präzision	ein	Fehlergrenzen	--
R%-Kontrolle	markieren	RSD-Grenze	3.0 %
		R%-Grenze	4.0

Kalibrations-Bedingungen

Kalib.Verfahren	Standard-Kalibr.	Kalib.-Einheit	mg/L
Anzahl Std.	5	Umrechnungs-Fak.	1
Art d. Ref.-Proben	--	Herstellung Std.	durch Sampler
		Blindwertkor.	aus
		Abgl. vor Bezugslösg.	aus
		Rekalibrier-Std. Nr.	3
Ausgabe-Einheit	mg/L	Umrechnungs-Fak.	1
Kalib.Statistik	Mittelwert	Messzyklen	4
		Leerzyklen	1
Stammlösung 1	50.0 mg/L	Stammlösung 2	--
Stammlösung 3	--	Stammlösung 4	--
Typ d. Kal. Kurve	automatisch	Achsenabschnitt	berechnen
Wichtung	aus	Grubbs-Stat.	ein (Mark.!)
Prüf. d. Kal.Kurve	1 x neu vermessen		

Proben-Statistik

Stat.Art	Mittelwert	Messzyklen	4
Sign.Niveau	95.4 %	Leerzyklen	1
Grubbs-Stat.	ein (Mark.!)		

Anhang Nr.

1

für

Ca

CaCages

AAS(Fl) Vario6

CaCagesAAS7.1

Ca

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Ca	Cages	IC	CaCagesIC2.1	-	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC			15,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 14911
HFA	D11.1.4.6
HFA-Code	D;7;1;3;4;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Kationen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit Carboxylgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine verdünnte Salpetersäurelösung verwendet. Diese hat eine außerordentlich hohe Ionenäquivalentleitfähigkeit. Daher nimmt auf Grund der geringeren Ionenäquivalentleitfähigkeit der getrennten Kationen die Leitfähigkeit ab, wenn die Kationen die Trennsäule mit dem Eluenten verlassen und in die Leitfähigkeitsdetektorzelle gelangen. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Kations geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Kationen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (= linear durch Null) und den niedrigen Messbereich (= linear) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten	Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991
Sammelanhang S17.1: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC2.1	Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Ca	Cages	IC	CaCagesIC2.1	-	2

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

2-Kanal-IC-Anlage Fa. Metrohm, bestehend aus:

2 IC-Pumpen 818

2 Leitfähigkeitsdetektoren 819

IC-Separation-Center 820 mit Säulenofen

IC-Liquid-Handling-Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5

b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

Chemikalien:

Salpetersäure, HNO₃, 1 M

Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 10 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit H₂O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Ca: 1 g/l Calcium als Calciumnitrat => 1 g/l Ca

Stammlösung II: Je 1 ml K⁻, NH₄⁻, Na⁻, Ca⁻, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H₂O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.
=> 0,01 g/l K, NH₄, Na, Ca, Mg.

Haltbarkeit:

Die Stammlösung II ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Ca	Cages	IC	CaCagesIC2.1	-	3

Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K1IC:	2,0 mg/l Ca
K2IC:	0,1 mg/l Ca

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.1) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung II und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

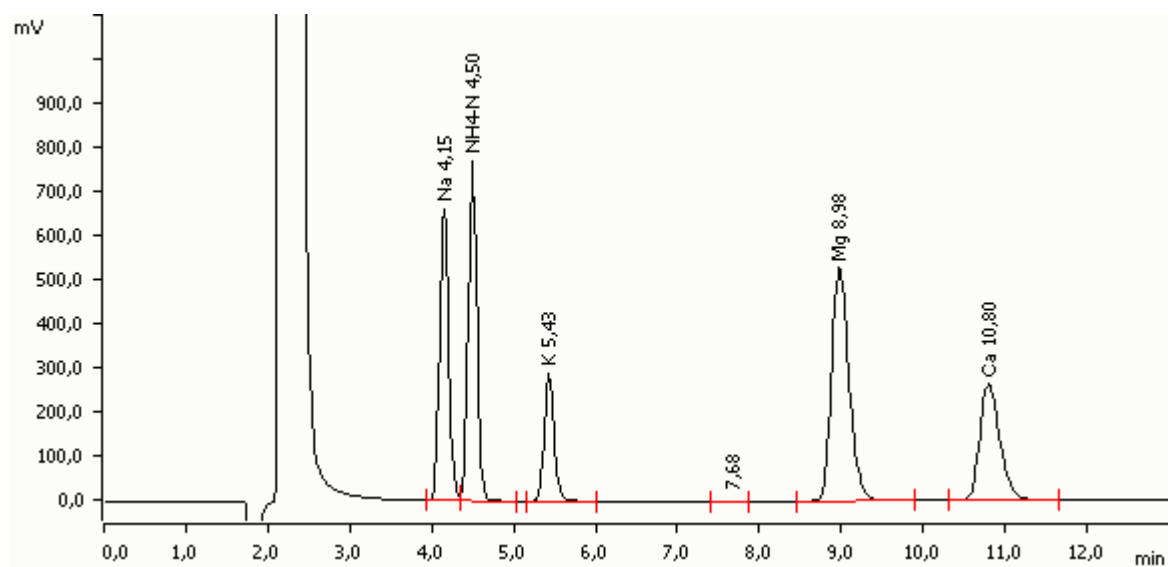
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l Ca), K2IC (0,1 mg/l Ca), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC)
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %.

Auswertung/Datendokumentation:

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Calcium-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs zu bearbeiten.

Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:**Ca**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP6.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.7.2000

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKT2.1	0,029	0,096	75

geeignet für:

Boden	AKT2.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.5.2
HFA-Code	D;4;2;2;-1;-1;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel eingesetzt, was zu einer 2-5-fach höheren Signalintensität führt (günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis).

Störungen:

Durch Matrixeinflüsse kommt es zu Verschiebungen des Untergrundes. Diese werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S9.3: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP6.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Jarrell Ash
 Probengeber TJA 300 (Proben – Rack Typ 70)
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

-

Lösungen:

-

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 K, Mg, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung AKT2: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml Ca-, jeweils 1 ml Mg- und K- und 0,5 ml Na- der 5 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben und mit der Perkulationslösung (unbedingt gleiche Lösung wie im Perkulationslauf verwenden) auf 250 ml aufgefüllt.
 => 50 mg/l Ca, 20 mg/l Mg, 20 mg/l K, 10 mg/l Na.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S9.3), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 mg/l Ca
AKT2	50 mg/l Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K5	20 mg/l Ca

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP6.1	3

<u>Methode:</u>	AKT
Linie:	Ca
Wellenlänge:	315.887
Messbereich [mg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank AKT2
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +24

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S9.3 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt ohne Y als internem Standard, weil sich die Y- und die Barium-Triäthanollösung schlecht mischen. Deshalb wird der für andere Methoden nötige Ansaugschlauch für die Y-Lösung abgeklemmt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K5; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP6.1	4

Ca

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.02.2003

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,004	0,013	25

geeignet für:

Boden	EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1
Humus	
Pflanze	DAN1.1, DAN2.2
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.4.2 / D11.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;2;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich Sammelanhang S13.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Scandium (Sc)-Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO₃ 2 mol/l

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung HE10: In einen 250 ml-Flaskolben werden 0,25 ml der Mn-, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der K-, Na-, P- und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.
 => 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE20: In einen 250 ml-Flaskolben werden jeweils 1 ml der Al-, Ca-, Mg- und Mn-Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

=> 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.1	3

Ca

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
HE10	0,0 mg/l Ca
HE20	20,0 mg/l Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Ca

<u>Methode:</u>	ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze
Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Ca 317.933 BG – OMG Blank HE20
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 225 µl HNO₃ konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.1	4

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Ca

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %

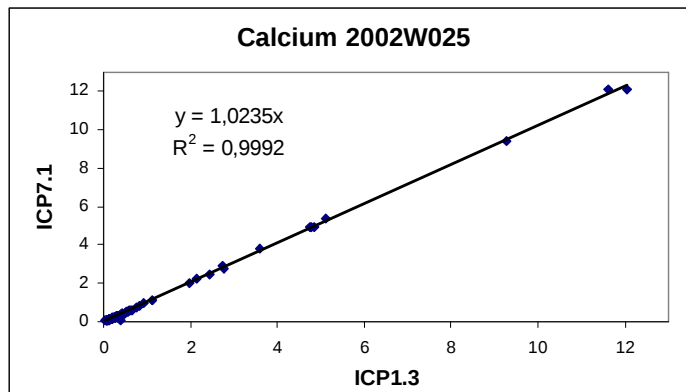
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Methodenvergleich ICP ICAP61E mit ICP Iris Advantage

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode CaCagesICP1.3 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

- 3.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 70 Proben einer Wasser-Serie:
Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der ICP1.3-Messung mit der ICP7.1-Messung.
Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 2,5 %.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.2	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.03.2006

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,003	0,008	25

geeignet für:

Boden	EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1
Humus	
Pflanze	DAN1.1, DAN2.2
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.4.2 / D11.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S13.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.2	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Standard (Fa. B. Kraft => 1 g/l Ca
 Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung HE1: In einen 500 ml-Flaskolben werden je 0,5 ml der K- und Na, sowie je 0,25 ml der Al, Ca, Fe, Mg und Mn - ICP-Stammlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,1 ml der P- und S- AAS-Stammlösungen. Der Kolben wird mit 15 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 =>0,5 mg/l Al, Ca, Fe, Mg und Mn, 1 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE10: In einen 500 ml-Flaskolben werden 0,5 ml der Mn-, je 1 ml der Fe- und Mg-, sowie je 2 ml der K-, Na-, P- und S - AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 15 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 =>5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l K, Na, P und S.

Standardlösung HE20: In einen 500 ml-Flaskolben werden jeweils 2 ml der Al-, Ca-, Mg- und Mn- AAS-Stammlösungen gegeben. Es werden 15 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 500 ml aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, Ca, Mg und Mn.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.2	3

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

Ca

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
HE1	0,5 mg/l Ca
HE10	0,0 mg/l Ca
HE20	20,0 mg/l Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Ca

<u>Methode:</u>	ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze	ANULL EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze
Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Ca 317.933 BG – 1 Blank HE1	Ca 317.933 1 – OMG Blank HE20
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-Korrektur</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2	<u>Untergrund-Korrektur</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.2 zusammengestellt. Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 225 µl HNO₃ konz. pro 7,5 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.2	4

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Ca

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.3	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.03.2008

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,003	0,008	30

geeignet für:

Boden	EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1
Humus	
Pflanze	DAN1.1, DAN2.2
Wasser	ANULL, ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.4.2 / D11.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S13.3: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.3	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental, mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

- Standardlösung HE 0.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Al-, Mg-, Mn-, Na- und S-, 1 ml der K-, 2 ml der Fe-, sowie je 4 ml der Ca- und P-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Al, Mg, Mn, Na und S, 5 mg/l K, 10 mg/l Fe, 20 mg/l Ca und P.
- Standardlösung HE 2.5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K-, Mn- und S-, je 2 ml der Mg- und P-, sowie 4 ml der Na- Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 30 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 2,5 mg/l Al, Ca, Fe, K, Mn und S, 10 mg/l Mg und P, 20 mg/l Na.
- Standardlösung HE 5: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,1 ml der Ca-, Fe- und K-, je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, sowie jeweils 4 ml der Al- und Mg-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l Ca, Fe und K, 5 mg/l Mn, Na, P und S, 20 mg/l Al und Mg.
- Standardlösung HE 10: In einen 1000 ml-Glaskolben werden 0,1 ml der P-, 0,5 ml der Mg-, je 1 ml der Al- und Fe-, je 2 ml der Ca-, K-, Mn- und Na-, sowie 4 ml der S-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
 => 0,5 mg/l P, 2,5 mg/l Mg, 5 mg/l Al und Fe, 10 mg/l Ca, K, Mn und Na, 20 mg/l S

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.3	3

Standardlösung HE 20: In einen 1000 ml-Glaskolben werden je 0,5 ml der Na- und P-, je 1 ml der Ca- und Mg-, 1,5 ml der Fe-, je 2 ml der Al- und S-, sowie jeweils 4 ml der K- und Mn-Stammlösungen gegeben. Es werden 30 ml HNO₃ 65 % p.a. zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 1000 ml aufgefüllt.
=> 2,5 mg/l Na und P, 5 mg/l Ca und Mg, 7,5 mg/l Fe, 10 mg/l Al und S, 20 mg/l K und Mn.

Ca

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S13.3), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
HE 0.5	20,0 mg/l Ca
HE 2.5	2,5 mg/l Ca
HE 5	0,5 mg/l Ca
HE10	10,0 mg/l Ca
HE 20	5,0 mg/l Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Ca

<u>Methode:</u>	ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze	ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze
Element: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Ca 317.933 BG – 0,5 Blank HE 5	Ca 317.933 0,5 – OMG Blank HE 0.5 HE 2.5 HE 5 HE 10 HE 20
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. Links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. Rechts: 18 Pixelanzahl: 2	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP7.3	4

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S13.3 zusammengestellt.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 180 µl HNO₃ konz. pro 6 ml Probe versetzt.

Achtung: Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 10.03.2003

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,004	0,013	200

geeignet für:

Boden	DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1
Humus	DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (teilw. andere Wellenlänge)
HFA	D11.1.6.2 / D11.1.6.3
HFA-Code	D;4;1;2;2;-1;1 (317,933 nm), D;4;1;2;2;-1;3 (318,128 nm)

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse sowie Störungen durch Linien der Elemente Cr und Ti werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
Rechner mit Software Teva
Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
Scandium (Sc) Standardlösung 1 g/l für ICP in HNO₃ 2 mol/l

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn, je 0,5 ml der Fe- und Mg-, sowie je 1 ml der Na-, P-, und S-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 5 mg/l Mn, 10 mg/l Fe und Mg, 20 mg/l Na, P und S.

Standardlösung A2: In einen 250 ml-Glaskolben werden je 1 ml der Al-, K- und Mn- sowie 0,5 ml der Ca-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 20 mg/l Al, K und Mn, 10 mg/l Ca.

Standardlösung A3: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg.

Standardlösung A4: in einen 250 ml Glas-Kolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.1	3

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

Ca

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
A1	0,0 mg/l Ca
A2	10,0 mg/l Ca
A3	50,0 mg/l Ca
A4	100,0 mg/l Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l Ca

<u>Methode:</u>	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Linie:	Ca	Ca	Ca
Wellenlänge:	317.933	317.933	318.128
Messbereich [mg/l]:	BG – 10	10 – 50	50 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank A2	A2 A3	A3 A4
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 2 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl:2

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a. in 250 ml).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.1	4

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Ca

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

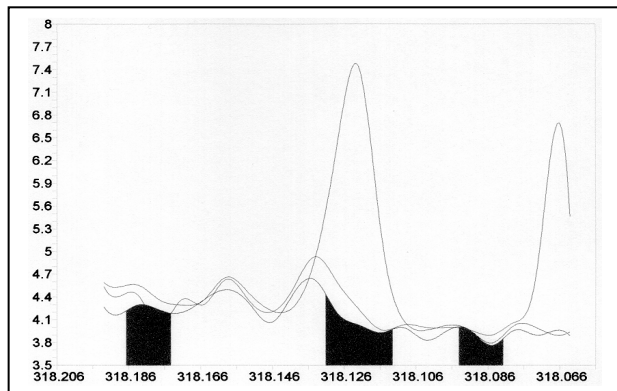
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert

Auswertung/Datendokumentation:

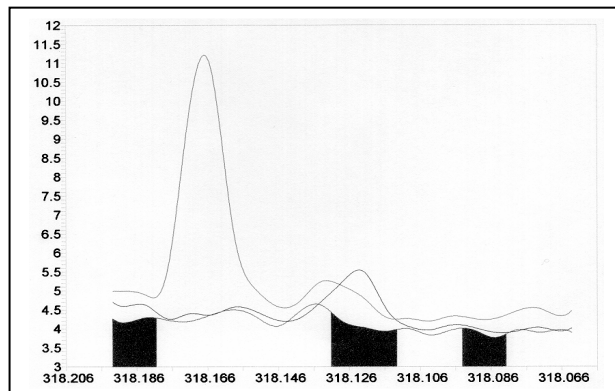
Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:**Ca**

Cr (0,5 ppm) Störung bei Ca318.128(0,2 ppm)



Ti (50 ppm) Störung bei Ca318.128 (0,2 ppm)



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.2	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.05.2005

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,004	0,013	200

geeignet für:

Boden	DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1
Humus	DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (teilw. andere Wellenlänge)
HFA	D11.1.6.2 / D11.1.6.3
HFA-Code	D;4;1;2;2;-1;1 (317,933 nm), D;4;1;2;2;-1;3 (318,128 nm)

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse sowie Störungen durch Linien der Elemente Cr und Ti werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.2	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
Rechner mit Software Teva
Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
Multipette der Fa. Eppendorf
Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Ca

Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l
Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Al- und Mg-, 0,25 ml der Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni- sowie 0,5 ml der Zn-ICP-Stammlösungen, sowie je 1 ml der Na-, P- und S -AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 20 ppm Na, P und S, 10 ppm Al und Mg, je 1000 ppb Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 2000 ppb Zn.

Standardlösung A2SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Ca- und Fe-, je 1 ml der Mn- und Ba- und 0,5 ml der Pb - ICP-Stammlösungen, sowie 0,5 ml der 5 g/l K-AAS-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.2	3

Ca

Standardlösung A3SM: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg- und 1 ml der Mn - AAS-Stammlösungen, sowie 2,5 ml der 1 g/l Ti- ICP-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg 20 ppm Mn, 10 ppm Ti.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
A1SM	0,0 mg/l Ca
A2SM	10,0 mg/l Ca
A3SM	50,0 mg/l Ca
A4	100,0 mg/l Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l Ca

<u>Methode:</u>	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DAN1.1Boden DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Linie:	Ca	Ca	Ca
Wellenlänge:	317.933	317.933	318.128
Messbereich [mg/l]:	BG – 10	10 – 50	50 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank A2SM	A2SM A3SM	A3SM A4
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl:2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl:2	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl:2

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP8.2	4

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.2 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

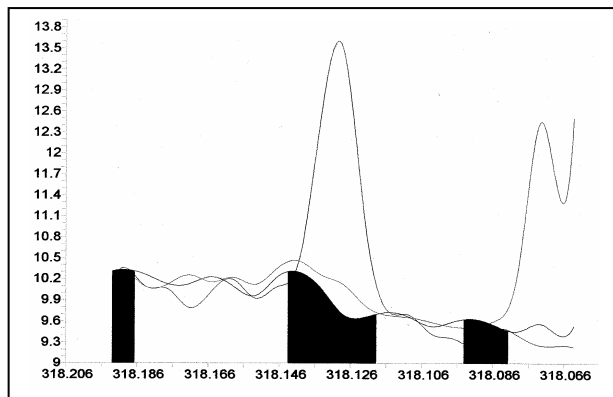
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert

Auswertung/Datendokumentation:

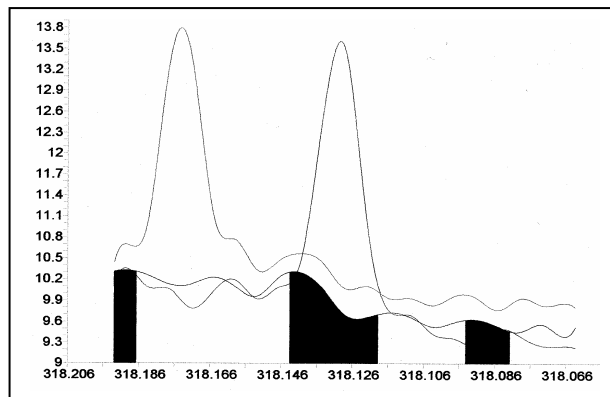
Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:**Ca**

Cr (0,5 ppm) Störung bei Ca318.128(0,2 ppm)



Ti (20 ppm) Störung bei Ca318.128 (0,5 ppm)



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP10.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2004

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1	0,008	0,028	75

geeignet für:

Boden	AKE1.1, AKEG1.1, AKEG2.1
Humus	AKEG1.1, AKEG2.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.5.2
HFA-Code	D;4;1;2;2;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich Sammelanhang S15.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP10.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Elemental
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Scandium (Sc)-Standardlösung 1g/l für ICP

Lösungen:

Scandium-Lösung: 10 ml Scandium-Standardlösung werden in einen 1 l Messkolben gegeben. Es wird mit der jeweiligen Perkolutionslösung aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung AKE, AKEG: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Mn-Stammlösung, je 0,5 ml der Fe-, K, Mg- und Na-Stammlösungen, 1 ml der Al- und 2,5 ml der Ca-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit der jeweiligen Perkolutionslösung (unbedingt gleiche Lösungen wie im Perkulationslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 10 mg/l Fe, K, Mg und Na, 5 mg/l Mn.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S15.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
AKE	50,0 mg/l Ca
AKEG	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP10.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K5	20,0 mg/l Ca

Ca

<u>Methode:</u>	AKE AKEG
Linie: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Ca 317.933 BG – OMG Blank AKE AKEG
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 20 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in der jeweiligen Perkolationslösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S15.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Scandium/Cäsiumlösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K5; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP10.1	4

Auswertung/Datendokumentation:

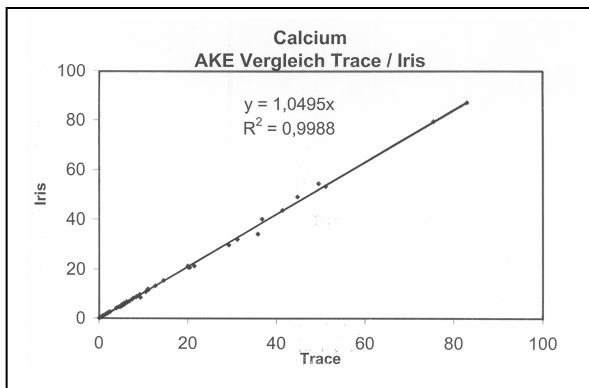
Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Ca

Methodenvergleich ICP Trace-Analyzer mit ICP Iris Advantage:

Im folgenden sind Vergleichsmessungen zwischen der ICP-Methode CaCagesICP4.2 und der hier beschriebenen Methode dargestellt.

- 4.) Zusammenfassung der Vergleichsmessungen von ca. 80 Proben einer Bodenserie:
Die Grafik zeigt den Vergleich zwischen der ICP4.2-Messung mit der ICP10.1-Messung.
Die Vergleichbarkeit der beiden Messungen ist gut. Die Abweichung liegt bei maximal 5 %.



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP13.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.03.2004

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKT2.1	0,0057	0,0189	150

geeignet für:

Boden	AKT2.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.5.2
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1 (317,933 nm), D;4;1;2;-1;-1;0 (315,887 nm)

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S16.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP13.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Elemental
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

keine

Lösungen:

keine

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: AAS-Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l Ca
 K, Mg, Na: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung AKT1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,5 ml der Na- sowie je 1 ml der Ca- K- und Mg-Stammlösungen und mit der Perkolutionslösung (unbedingt gleiche Lösungen wie im Perkolutionslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 =>10 mg/l Na, 20 mg/l Ca, K und Mg.

Standardlösung AKT2: In einen 250 ml-Glaskolben werden 5 ml der Ca-Stammlösung gegeben und mit der Perkolutionslösung (unbedingt gleiche Lösungen wie im Perkolutionslauf verwenden) bis zur Eichmarke aufgefüllt.
 =>100 mg/l Ca

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S16.1), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
AKT1	20,0 mg/l Ca
AKT2	100,0 mg/l Ca

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP13.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K30	20,0 mg/l Ca

Ca

<u>Methode:</u>	AKT2.1	AKT2.1
Linie:	Ca	Ca
Wellenlänge:	317.933	315.887
Messbereich [mg/l]:	BG – 20	20 - OMG
<u>Standards:</u>	Blank	AKT1
	AKT1	AKT2
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl:1	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl:1

Der Blank wird in der jeweiligen Perkolutionslösung angesetzt.

Durchführung:

Den Argonbefeuchter sowie das 2 mm Injektorrohr installieren.

Da Calcium ohne Zusatz von Sc als internem Standard gemessen wird, müssen das T-Stück und die Glasspirale aus dem Probenzuführungssystem entfernt werden.

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S16.1 zusammengestellt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K30; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP13.1	4

Ca

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP15.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,0009	0,0029	60

geeignet für:

Boden	EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, UFBL1.1
Humus	
Pflanze	DAN1.1, DAN2.2
Wasser	ANULL, ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.4.2 / D11.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;5 (396,847 nm), D;4;1;2;-1;-1;1 (317,933 nm)

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Gerätevergleiche ICP-Iris / iCAP6500 Sammelanhang S19.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP15.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher, mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
 Szintillationsgefäße ,20 ml, Fa. Sarstedt
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Ca
 Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung DAN 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,05 ml der Cd-, je 0,1 ml der Co-, Cr- und Ni- sowie 0,25 ml der Cu- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,025 ml der Zn-, je 0,25 ml der Fe- und Mn-, sowie 1 ml der Ca - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,05 ml der P-, je 0,25 ml der K- und S-, sowie je 1 ml der Al-, Mg- und Na - AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 µg/l Cd, 40 µg/l Co, Cr und Ni, 100 µg/l Cu und Zn, 1 mg/l Fe, Mn und P, 4 mg/l Ca, 5 mg/l K und S, 20 mg/l Al, Mg und Na.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP15.1	3

Ca

Standardlösung DAN 2: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,025 ml der Cd-, je 0,05 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie je 0,5 ml der Cu- und Pb- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,075 ml der Zn-, je 0,1 ml der Al-, Fe- und Mg-, 0,25 ml der Ba- sowie je 2,5 ml der Ca- und Mn - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Na- und P-, sowie 1,5 ml der K- AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 10 µg/l Cd, 20 µg/l Co, Cr und Ni, 200 µg/l Cu und Pb, 300 µg/l Zn, 0,4 mg/l Al, Fe und Mg, 1 mg/l Ba, 5 mg/l Na und P, 10 mg/l Ca und Mn, 30 mg/l K.

Standardlösung DAN 3: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,075 ml der Cd-, 0,15 ml der Cr- und Ni-, 0,2 ml der Co- und 0,75 ml der Cu- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Ca-, 0,15 ml der Zn-, je 0,25 ml der Na- und Ti-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- und Mn- ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,5 ml der P-, je 1 ml der K- und S- sowie 1,5 ml der Mg- AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 30 µg/l Cd, 60 µg/l Cr und Ni, 80 µg/l Co, 300 µg/l Cu, 600 µg/l Zn, 0,4 mg/l Ca, 1 mg/l Na und Ti, 2 mg/l Al, Fe und Mn, 10 mg/l P, 20 mg/l K und S, 30 mg/l Mg.

Standardlösung DAN 4: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,1 ml der Cd-, 0,15 ml der Co-, je 0,2 ml der Cr- und Ni-, sowie je 1 ml der Cu- und Pb- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Mn- 0,125 ml der K-, 0,25 ml der Zn-, sowie 1 ml der Fe - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Al- und Mg-, je 1 ml der Ca- und P-, sowie 1,5 ml der Na - AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 40 µg/l Cd, 60 µg/l Co, 80 µg/l Cr und Ni, 400 µg/l Cu und Pb, 1000 µg/l Zn, 0,4 mg/l Mn, 0,5 mg/l K, 4 mg/l Fe, 10 mg/l Al und Mg, 20 mg/l Ca und P, 30 mg/l Na.

Standardlösung DAN 5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,5 ml der Mn- sowie 1,5 ml der Fe- ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu werden je 0,25 ml der Al- und Mg-, je 0,5 ml der K-, Na- und S-, 0,75 ml der P-, sowie 2 ml der Ca- AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 2 mg/l Mn, 5 mg/l Al und Mg, 6 mg/l Fe, 10 mg/l K, Na und S, 15 mg/l P, 40 mg/l Ca.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP15.1	4

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S19.1), verwendet:

Ca

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
DAN 1	4,0 mg/l Ca
DAN 2	10,0 mg/l Ca
DAN 3	0,4 mg/l Ca
DAN 4	20,0 mg/l Ca
DAN 5	40,0 mg/l Ca

<u>Kontrollstandards</u>	
K1	10,0 mg/l Ca
K26	10,0 mg/l Ca

<u>Methode:</u>	ANULL ANULLIC DAN1.1 DAN2.2 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1	ANULL ANULLIC DAN1.1 DAN2.2 EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 UFBL1.1
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Ca 396.847 radial BG – 0,4 Blank DAN 3	Ca 317.933 radial 0,4 – OMG Blank DAN 1 DAN 2 DAN 3 DAN 4 DAN 5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 2	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP15.1	5

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S19.1 zusammengestellt.

Pflanzenaufschlusslösungen (Untersuchungsmethode DAN2.2) werden direkt aus den säuregespülten Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt) gemessen.

Pflanzenaufschlusslösungen (Untersuchungsmethode DAN1.1) werden in 13 mm Proberöhrchen abgefüllt und gemessen.

Alle anderen wässrigen Lösungen werden nach dem Abfüllen in 13 mm Proberöhrchen mit 0,2 ml HNO₃, 65 %, p.a. versetzt. Als Verdünnungsfaktor muss in diesem Fall 1,03 in die Probengebertabelle eingegeben werden.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

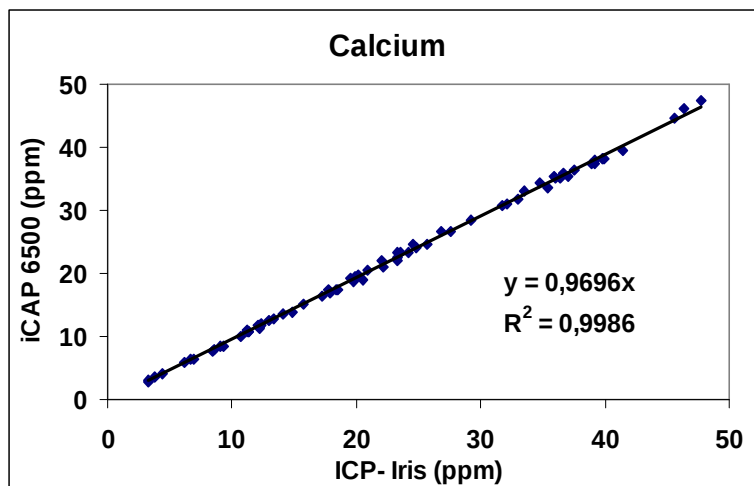
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1 oder K26; Messung nach der Eichung, alle 20 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen / Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen / Leitfähigkeitsbilanz NFV	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ: erlaubte Abweichung 10 %, Wasser HE1: erlaubte Abweichung 5 %

Auswertung/Datendokumentation:

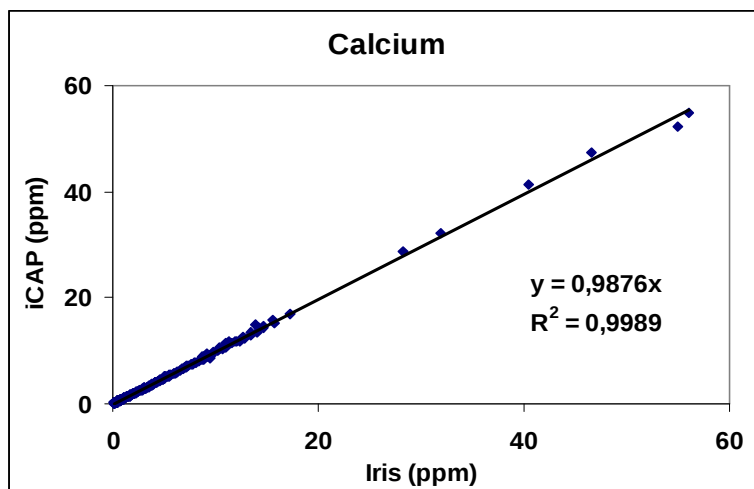
Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Gerätevergleich ICP-Iris / iCAP 6500:

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).



Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP7.2 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2008W019 (240 Proben).



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP16.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

C A L C I U M

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,0003	0,0011	150

geeignet für:

Boden	DANF1.1, OAKW1.1
Humus	DAN1.1, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.6.2, D11.1.6.3
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;5 (396.847 nm), D;4;1;2;-1;-1;0 (315.887 nm)

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Die Plasmabetrachtung erfolgt radial.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP6500 Sammelanhang S20.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP16.1	2

Ca

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt
 Rechner mit Software iTeva
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
 Dilutor der Fa. Hamilton, Microlab plus 1000

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Ca: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Ca
 Ca: AAS-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l Ca
 Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
 Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Cd, Co, Cr, Cu, Ni: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
 AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GA1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der Cd-, sowie je 0,25 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Zn-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- Mn- und Na-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,1 ml der P- und S, 0,25 ml der K- sowie 1 ml der Ca-AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, 100 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 400 µg/l Zn, 2 mg/l Al, Fe, Mn, Na, P und S, 4 mg/l Mg, 5 mg/l K, 20 mg/l Ca.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP16.1	3

Ca

Standardlösung GA2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,25 ml der Cd-, sowie jeweils 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,2 ml der Zn-, 0,25 ml der K-, je 0,5 ml der Mg- und Pb-, 1 ml der Ba-, sowie je 5 ml der Al- und Fe-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Mn-, Na- und P-, sowie 2 ml der Ca-AAS-Standardlösung zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, 200 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 800 µg/l Zn, 2000 µg/l Pb, 1 mg/l K, 2 mg/l Mg, 4 mg/l Ba, 10 mg/l Mn, Na und P, 20 mg/l Al und Fe, 40 mg/l Ca.

Standardlösung GA3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,375 ml der Cd- und 0,75 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,25 ml der Ca-, 0,3 ml der Zn- und 2 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, je 2 ml der Al-, K- und Mg-, sowie 5 ml der Fe-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 150 µg/l Cd, 300 µg/l Cu, 1200 µg/l Zn, 1 mg/l Ca, 8 mg/l Ti, 20 mg/l Mn, Na, P und S, 40 mg/l Al und K, 100 mg/l Fe.

Standardlösung GA4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der As-, je 0,25 ml der Na- und Mn- sowie 0,5 ml der Ti-ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,05 ml der P-, 0,25 ml der S-, je 1 ml der K- und Mg-, 2 ml der Fe- sowie je 5 ml der Al- und Ca-AAS-Standardlösungen. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 500 µg/l As, 1 mg/l Mn, Na und P, 2 mg/l Ti, 5 mg/l S, 20 mg/l K und Mg, 40 mg/l Fe, 100 mg/l Al und Ca.

Standardlösung GA5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 0,75 ml der Co- und Ni- sowie 1 ml der Cr-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,4 ml der Zn- und 4 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Ca-, Mn-, Na- und P sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, K- Mg- und S-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 300 µg/l Co und Ni, 400 µg/l Cr, 1600 µg/l Zn, 5 mg/l Ca, Mn, Na und P, 10 mg/l Al, Fe, Mg, K und S, 16 mg/l Ti.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP16.1	4

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Ca auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S20.1), verwendet:

Ca

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
GA1	20,0 mg/l Ca
GA2	40,0 mg/l Ca
GA3	1,0 mg/l Ca
GA4	100,0 mg/l Ca
GA5	5,0 mg/l Ca

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l Ca

<u>Methode:</u>	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1	DAN1.1Humus DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Ca 396.847 radial BG – 1 Blank GA3	Ca 315.887 radial 1 - 20 Blank GA1 GA3 GA5	Ca 315.887 radial 20 - OMG GA1 GA2 GA4 GA5
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP16.1	5

Ca

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisionsnummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S20.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet. Königswasseraufschluss-Lösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

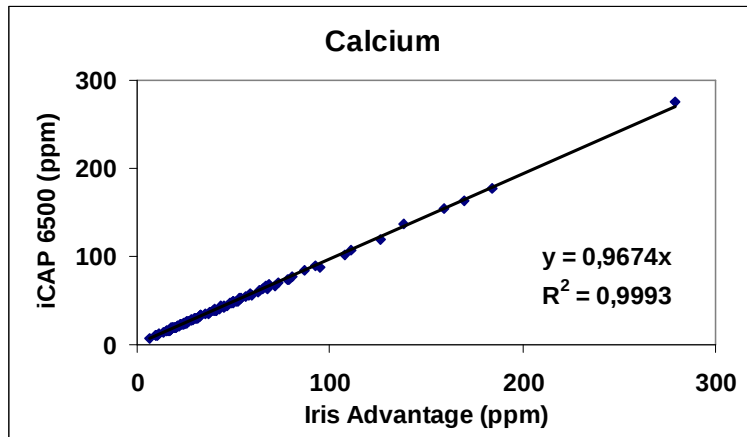
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, NFBVH; erlaubte Abweichung 10 %

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Ca-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Gerätevergleich Iris Advantage / iCAP 6500:

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CaCagesICP8.2 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H007.

Ca

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	AAS(G)	CdCdgesAAS8.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.2.2005

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1	0,02	0,06	5

geeignet für:

Boden	DANF1.1, OAKW1.1
Humus	DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1
Pflanze	DAN2.2
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 15586
HFA	D9.1.4.2, D9.1.6.2
HFA-Code	D;2;1;4;2;7;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Ein definierter Tropfen der Probelösung wird in einem Graphitrohr, das sich im Strahlengang des AAS-Gerätes befindet, elektrisch in mehreren Schritten auf bis zu 2500 °C erhitzt. Dadurch wird ein möglichst großer Teil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand überführt, so dass sich für kurze Zeit eine Atomwolke im Graphitrohr befindet. Mit einer Hohlkathodenlampe wird elementspezifisches Licht erzeugt und durch das Graphitrohr geführt. Die Atome im Grundzustand können dieses Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren und gehen für kurze Zeit in einen angeregten Zustand über. Aus der Messung der Intensitäten des eingestrahnten und des um die absorbierte Lichtmenge reduzierten, austretenden Lichts kann auf die Elementkonzentration in der Lösung geschlossen werden.

Störungen:

Organische Substanzen in der Probelösung verbrennen unter Rauchbildung, so dass durch unspezifische Lichtabsorption ein zu hoher Cd-Gehalt vorgetäuscht werden kann. Diese Untergrundstörung kann durch einen Pyrolyseschritt im Graphitrohr-Aufheizprogramm beseitigt werden. Unspezifische Lichtabsorption durch Verdampfen getrockneter Salzrückstände kann durch Untergrundkompensation nach dem Zeeman-Verfahren beseitigt werden.

Cd bildet leichtflüchtige Chloride, die bereits beim Pyrolyseschritt entweichen können. Diese Störung kann durch Matrixmodifikation beseitigt werden, bei der die Chloride in schwerflüchtige Phosphate überführt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenparameter Kurzanleitung AAS(G) 2.1 Kurzanleitung AAS-DV3.1	B. Welz: Fortschritte in der atomspektrischen Spurenanalytik 1+2 Weinheim, 1984

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	AAS(G)	CdCdgesAAS8.1	2

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

Atomabsorptionsspektrometer Analytic Jena AAS ZEE nit 600s

Probengeber MPE 60

Querbeheiztes Graphitrohr aus Pyrokohlenstoff mit eingesetzter Gabelplattform aus Pyrokohlenstoff

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur (Fa. Merck).

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Mg(NO₃)₂ * 6 H₂O zur Analyse (Fa. B. Kraft).

Ammoniumdihydrogenphosphat NH₄H₂PO₄ zur Analyse (Fa. Fluka Chemie).

Lösungen:

Matrixmodifikator 1: 1 g Mg(NO₃)₂ wird in einen 100 ml PFA-Kolben eingewogen und mit H₂O bidemin. aufgefüllt. Diese Lösung wird 1:20 verdünnt verwendet.

Matrixmodifikator 2: 1 g NH₄H₂PO₄ wird in einen 100 ml PFA-Kolben eingewogen und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l

Cu, Pb: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung SM 1 In einen 100 ml PFA-Kolben werden 50 µl Cd-, 300 µl Cu- und 1500 µl Pb-Stammlösung gegeben, mit 3 ml HNO₃ suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 500 µg/l Cd, 3000 µg/l Cu, 15000 µg/l Pb.
Von dieser Lösung wird 1 ml in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃ versetzt, und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 5 µg/l Cd, 20 µg/l Cu, 150 µg/l Pb.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	AAS(G)	CdCdgesAAS8.1	3

Cd

Einzelbestimmung:

<u>Standardreihe</u>	
	[µg/l]
Blank:	0,0
Std. 1:	1,0
Std. 2:	2,0
Std. 3:	3,0
Std. 4:	4,0
Std. 5:	5,0
Rekalibrationsstandard	4,0

Mehrelementbestimmung:

	Cd [µg/l]	Cu [µg/l]	Pb [µg/l]
Blank:	0,0	0,0	0,0
S1:	1,0	6,0	30,0
S2:	2,0	12,0	60,0
S3:	3,0	18,0	90,0
S4:	4,0	24,0	120,0
S5:	5,0	30,0	150,0

<u>Kontrollstandard</u>	
K30 (QC 1)	2,5 µg/l Cd

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung AAS (G) 2.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am AAS-Gerät durch Laden der Methode CdCdgesAAS8.1 eingestellt. Sie sind im Anhang 1 zusammengestellt.

Alle Proben werden **zweimal** (in unabhängigen Läufen) gemessen. Weichen die Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen mehr als **10 %** voneinander ab, so wird eine dritte Messung durchgeführt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K30 (QC1); Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Rekalibration; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Anhang	Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
1	für Cd	Cdges	AAS(G) ZEEnit 600s	CdCdgesAAS8.1	2

Geräteparameter AAS(Fl) Analytic Jena ZEEnit 600s

Cd

Spektrometer

Linie	228,8	Spalt	0.8 nm
Lampen-Typ	HKL	Lampenstrom	3.0 mA
Integrations-Art	Integralwert	Integr. Zeit	4.8 s
PMT	286.0 V	Feldmodus	2-Feld
AZ-Zeit	4.8 s	Peak-Glättung	2/5
Verzögerung	0 s		
Feldstärke (Max)	0.8 T	Feldstärke (Med)	---

Ofen

Rohrform	Plattform	Heizzyklen	0
Lebensdauer	0		
Clean: Temp. 2200°C	Heizrate	500°C/s	Halten 6.0 s

Nr	Typ	Temp [°C]	Rate [°C/s]	Halten [s]	Zeit [s]	Gas		Aktionen	
						Spülg	Zus.gas	AZ/s	Int/s Inj A/V
1	Trocknen	80	20	15	18	Max	Stopp		
2	Trocknen	90	20	15	15.5	Max	Stopp		
3	Trocknen	100	20	15	15.5	Max	Stopp		
4	Pyrolyse	500	500	20	20.8	Max	Stopp		
5	AZ*	500	0	6	6	Stopp	Stopp	0	5.7
6	Atomisieren	1400	1500	4	4.6	Stopp	Stopp		
7	Ausheizen	2300	1000	3	3.9	Max	Stopp		

Probengeber

Probengeber	MPE 60	Teller-Typ	89 Positionen
Arbeitsweise	kontinuierlich	Spülen	nach jeder Probe
Spülzyklen	1	Injekt. Volumen	20 µl
		Ablagetiefe	-1.4 mm
Geschwindigkeit	1	Verdünnungs-Meth.	im Mischgefäß
Verdünnung	automat. Verdünnung		
Vor Verdünnung	keine Wiederholung		
Modifikator 1	3 µl MgNO ₃ 0,05 %		
Modifikator 2	3 µl NH ₄ H ₂ PO ₄ 1 %		
Modifikator 3	---	thermische Vorbeh.	aus

Anhang		Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
1	für	Cd	Cdges	AAS(G) ZEEnit 600s	CdCdgesAAS8.1	2

QC-Parameter

QC-Art	Konz.-Kontrolle		--
QC Kontrollpr.1	K30	QC Kontrollpr.2	--
Konz.	2.5000 µg/L	Konz.	--
Fehlergrenze	± 5 %	Fehlergrenze	--
Messwiederh.	aus	Reaktion	Rekalib.+Fortsetz.
QC-Std. 1 Nr.	--	QC-Std. 1 Nr.	--
QC-Std. 1 Grenze	--	QC-Std. 1 Grenze	--
Reakt. QC-Std	--	Erwart. Blindw. Ex	
Erwart. Blindw. Ex.	0.0100 ± 0.0100	Reaktion	Marke + Fortsetz.
QC Präzision	aus		
		Reaktion	aus
QC Graphitrohr	aus	QC Rekal.-Faktor	aus

Cd

Kalibrations-Bedingungen

Kalib.Verfahren	Standard-Kalibr.	Kalib.-Einheit	µg/l
Anzahl Std.	5	Umrechnungs-Fak.	1000
Art d. Ref.-Proben	--	Herstellung Std.	durch Verdünnen
		Blindwertkorr.	---
		Rekalibrier-Std. Nr.	4
Ausgabe-Einheit	µg/L	Umrechnungs-Fak.	1000
Kalib.Statistik	Mittelwert	Messzyklen	2
		Leerzyklen	0
Stammlösung 1	5.000 µg/L	Stammlösung 2	--
Stammlösung 3	--	Stammlösung 4	--
Typ d. Kal. Kurve	nichtlinear	Achsenabschnitt	berechnen
Wichtung	aus	Grubbs-Stat.	---
Prüf. d. Kal.Kurve	1 x neu vermessen		

Proben-Statistik

Stat.Art	aus	Messzyklen	1
Sign.Niveau	95 %	Leerzyklen	0
Grubbs-Stat.	---		

Anhang		Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
1	für	Cd	Cdges	AAS(G) ZEEnit 600s	CdCdgesAAS8.1	2

Cd

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP2.3	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.07.2000

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1; DAN2.2		0,32	30

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.4.3 / D9.1.6.4
HFA-Code	D;4;2;3;1;9;2

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel und ein Ultraschall-Zerstäuber (USN) eingesetzt. Dadurch wird der Plasmafackel eine wesentlich höhere Aerosolkonzentration zugeführt, was zu einer 5-10-fach höheren Signalintensität führt.

Störungen:

Das Element As stört durch Linienüberlagerung bei hoher Konzentration, die Elemente Co und Cu stören durch einen ansteigenden Untergrund und die Elemente Fe und Mn durch einen strukturierten Untergrund. In der Korrekturvariante a (hohe As-, Fe- und Mn-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelement-Korrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für As, Fe und Mn und durch geeignete Lage zweier Untergrundmesspunkte für Cu und Co behoben. In der Korrekturvariante b (hohe Fe-, Cu- und Co-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für Cu, Co und Fe behoben. Werden bei dieser Variante die im Anhang 1 genannten Konzentrationen der Störelemente As und Mn überschritten, so sind die gemessenen Cd-Gehalte falsch. (siehe Anhang 1)
Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrund-

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S6.3: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP2.3	2

Cd

korrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen bei der Verwendung eines USN werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Probengeber TJA 300 (umgebaut auf 2 Racks mit je 48 Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt))
 mit Staub-Abdeckhaube
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT⁺ der Fa. Cetac
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a
 Yttrium (Y) Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5 % HNO₃

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Yttrium/Cäsium-Lösung: 0,63 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 2 ml Yttrium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cd
 1 ml davon wird in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃, 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l
 Co, Cr, Cu, Ni: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 1 ml davon wird jeweils in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l
 Al, As, Mg, Mn, Pb, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, S, Ti: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung ICPUT5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,5 ml Cd, 0,5 ml Cr, 2,5 ml Co, 2,5 ml Cu, 2,5 ml Ni und 2,5 ml As der 0,01 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben; dazu kommen 0,05 ml Pb, 0,125 ml Zn, 0,5 ml Al, 0,5 ml Fe, 0,5 ml Mg und 0,625 ml Mn der 1g/l enthaltenden Stamm-

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP2.3	3

lösungen. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

=> 20 µg/l Cd, 20 µg/l Cr, 100 µg/l Co, 100 µg/l Cu, 100 µg/l Ni, 100 µg/l As, 200 µg/l Pb, 500 µg/l Zn, 2 mg/l Al, 2 mg/l Fe, 2 mg/l Mg und 2,5 mg/l Mn.

Cd

Standardlösung ICPUT8: In einen 250 ml-Flaskolben werden 0,5 ml Mg-, 0,5 ml P-, 0,5 ml S-, 1 ml Al-, 1 ml Fe-, 1 ml Mn- 1 ml Ti- und 2 ml Ca- der 5g/l enthaltenden AAS-Standardlösung gegeben, mit HNO₃ 65 %, p.a versetzt und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

=> 20 mg/l Al, 40 mg/l Ca, 20 mg/l Fe, 10 mg/l Mg, 20 mg/l Mn, 10 mg/l P, 10 mg/l S und 20 mg/l Ti.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S6.3), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard ICPUT8 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Cd.)

<u>Standards</u>	
Blank:	0,0 µg/l Cd
ICPUT5:	20,0 µg/l Cd
ICPUT8:	0,0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K21	4,0 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	ANULUT GBLUT EXTUT DANUT	ANULUT GBLUT EXTUT DANUT
Linie:	Cd228 (a)	Cd229 (b)
Wellenlänge:	228,802	228,802
Messbereich [µg/l]:	BG - OMG	BG - OMG
<u>Standards:</u>	Blank ICPUT5 ICPUT8	Blank ICPUT5 ICPUT8
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +11/-11 Interelement- Korrektur bei As, Fe, Mn	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> -11 Interelement- Korrektur bei Co, Cu, Fe

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP2.3	4

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S6.3 zusammengestellt. Dabei wird Cd gleichzeitig mit 2 unterschiedlichen Korrekturvarianten gemessen (siehe Anhang 1).

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Y als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Yttrium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Als Probengefäße für den umgebauten Probengeber TJA 300 werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Bodenextrakte werden mit 600 µl HNO₃ konz. pro 20 ml Probe versetzt.

Schwermetallwasserproben (versetzt mit 1 ml HNO₃ konz. pro 100 ml Probe) werden mit 400 µl HNO₃ konz. pro 20 ml Probe versetzt.

Salpetersaure Druckaufschlußlösungen (DANUT) werden ohne Zusatz direkt aus den Probengefäßen gemessen.

Achtung: Bei Bodenextrakten und Schwermetallwasserproben müssen beim Erstellen der Autosampler-Table (siehe Gerätekurzanleitung ICP2.1) folgende Verdünnungsfaktoren eingegeben werden:

<u>Probelösung</u>	<u>Faktor</u>
Bodenextrakte	1,03
SM-Wasserproben	1,02

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K21; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser SM1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 10 %

Auswertung/Datendokumentation:

Je nach Art der Interelementstörungen wird die Korrekturvariante a oder b ausgewertet. Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur

Cd

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (a):

<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<u>Korrekturen:</u>					
		Interelementkorrektur			Untergrund- korrektur		Keine Korrektur
		Faktor- ermittlung (Abb.)	Korrektur- faktor 1	Korrektur- faktor 2	Unter- grund- punkte	Störung ab (ppm):	Störung ab (ppm)
As**	1	2	-0,0159*	-			
Fe	3	4	0,0033*	-			
Mn	5	6	-0,0041*	-			
Co	7				-11/+11	1	
Cu	9				-11/+11	10	

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

** Die Interelementkorrektur für As muss erfolgen, weil die As-Linie die Messung beim Untergrundkorrekturpunkt bei +11, der für die Korrektur der Cu-, Co- und Fe-Störungen nötig ist, stört.

Tabelle 1b:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (b):

<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<u>Korrekturen:</u>					
		Interelementkorrektur			Untergrund- korrektur		Keine Korrektur
		Faktor- ermittlung (Abb.)	Korrektur- faktor 1	Korrektur- faktor 2	Unter- grund- punkte	Störung ab (ppm):	Störung ab (ppm)
Co	7	8	-0,0004*	-			
Cu	9	10	-0,0007*	-			
Fe	11	12	-0,0133*	-			
As	1						1
Mn	5						150

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

Abb. 1: As (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

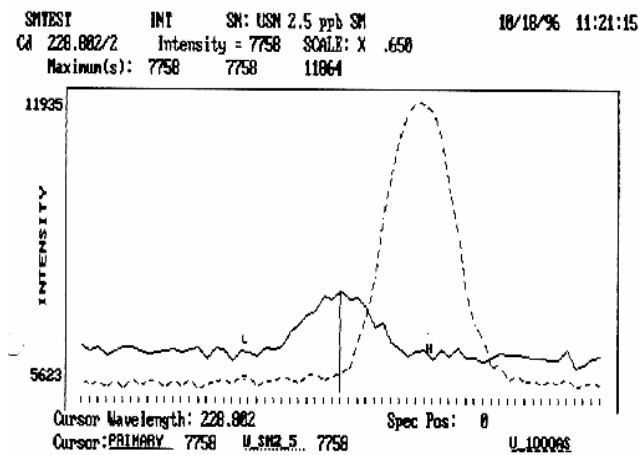


Abb. 2: IEC-Faktorermittlung

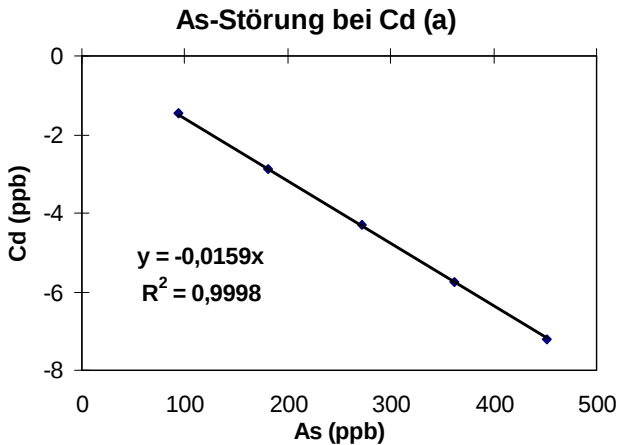


Abb. 3: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

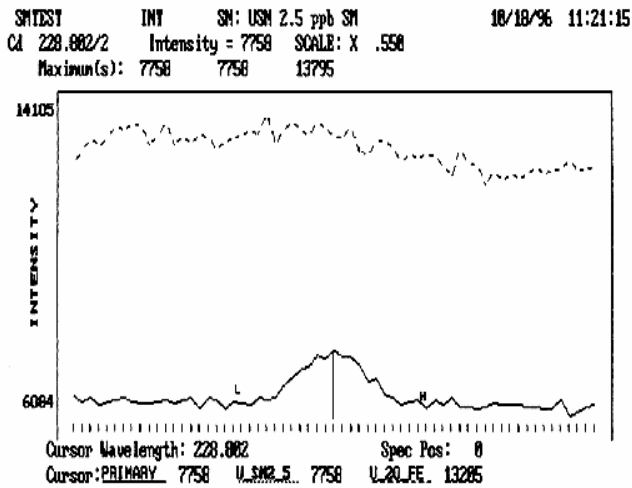


Abb. 4: IEC-Faktorermittlung

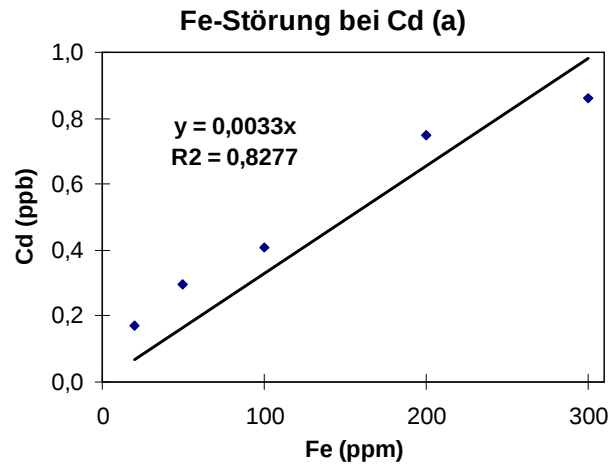


Abb. 5: Mn (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

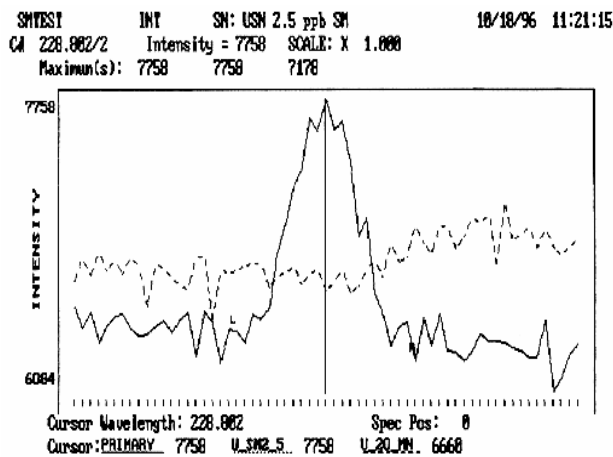


Abb. 6: IEC-Faktorermittlung

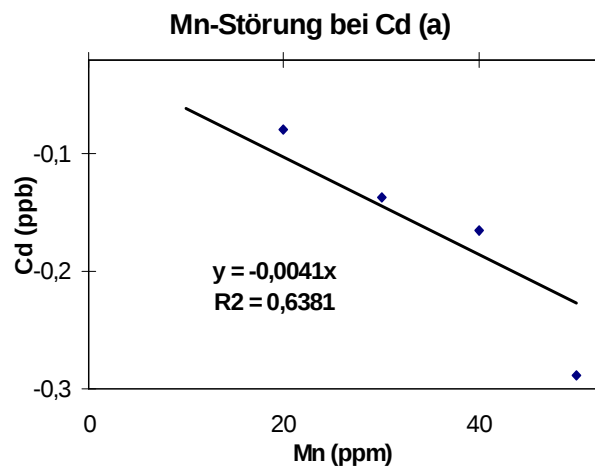


Abb. 7: Co (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

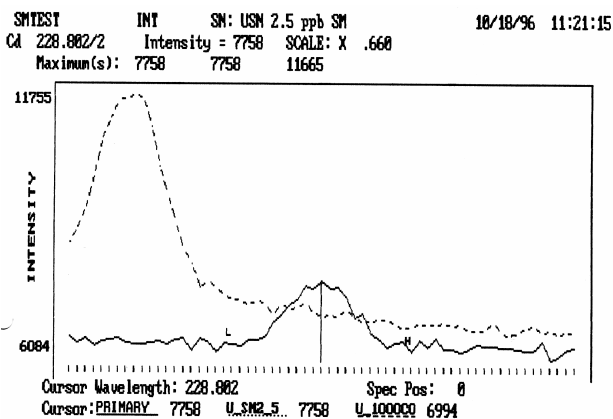


Abb. 8: IEC-Faktorermittlung

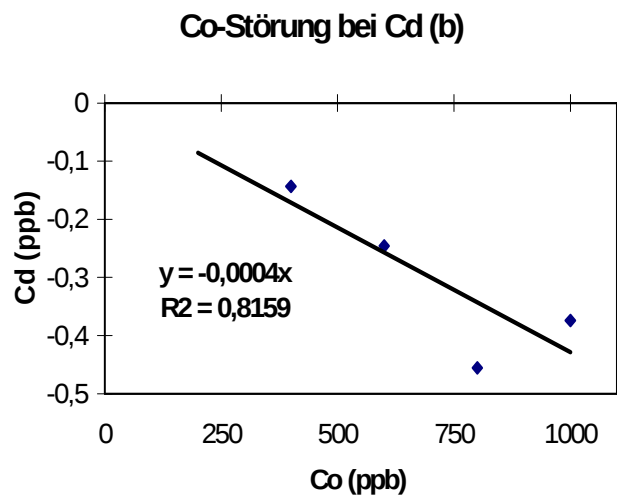


Abb. 9: Cu (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

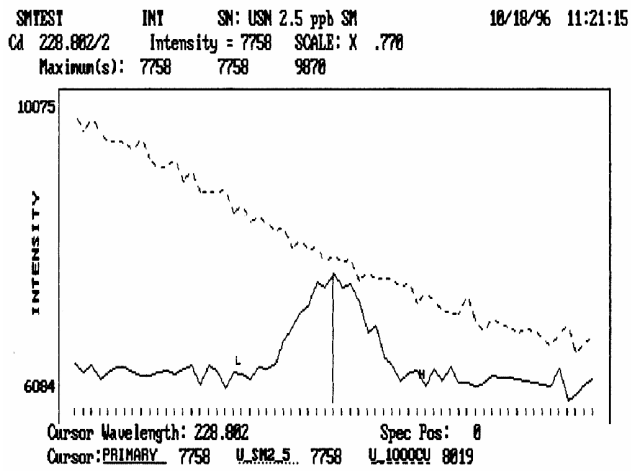


Abb. 10: IEC-Faktorenermittlung

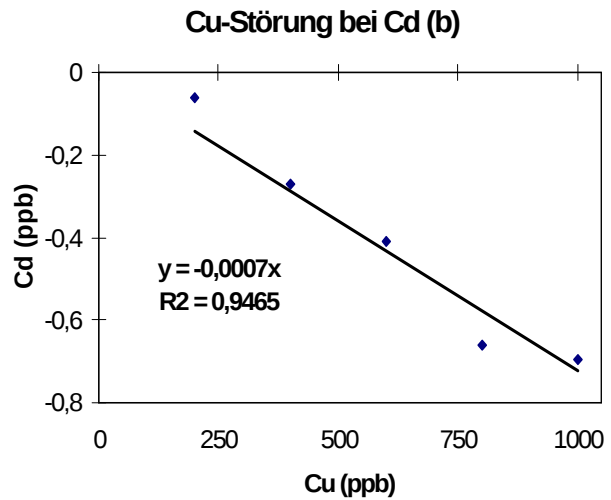


Abb. 11: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

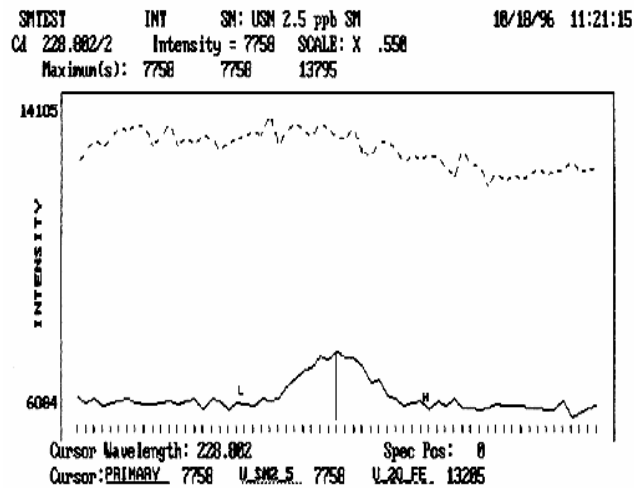
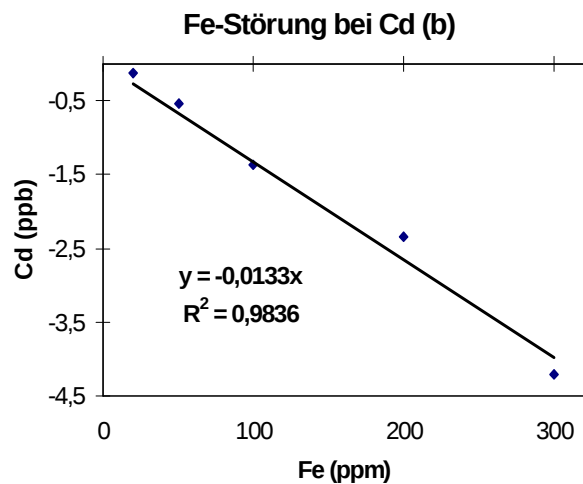


Abb. 12: IEC-Faktorenermittlung



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP3.2	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.07.2000

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DANF1.1, DAN2.2, OAKW1.1	0,20	0,61	75

geeignet für:

Boden	OAKW1.1, DANF1.1
Humus	OAKW1.1, DANF1.1, DAN2.2
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.6.4
HFA-Code	D;4;2;3;1;9;2

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel und ein Ultraschall-Zerstäuber (USN) eingesetzt. Dadurch wird der Plasmafackel eine wesentlich höhere Aerosolkonzentration zugeführt, was zu einer 5-10-fach höheren Signalintensität führt.

Störungen:

Das Element As stört durch Linienüberlagerung bei hoher Konzentration, die Elemente Co und Cu stören durch einen ansteigenden Untergrund und die Elemente Fe und Mn durch einen strukturierten Untergrund. In der Korrekturvariante a (hohe As-, Fe- und Mn-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für As, Fe und Mn und durch geeignete Lage zweier Untergrundmesspunkte für Cu und Co behoben. In der Korrekturvariante b (hohe Fe-, Cu- und Co-Konz.) werden diese Störungen durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren für Cu, Co und Fe behoben. Werden bei dieser Variante die im Anhang 1 genannten Konzentrationen der Störelemente As und Mn überschritten, so sind die gemessenen Cd-Gehalte falsch. (siehe Anhang 1)

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S10.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP3.2	2

Cd

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen bei der Verwendung eines USN werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Probengeber TJA 300 (umgebaut auf 2 Racks mit je 48 Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt)) mit Staub-Abdeckhaube
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT⁺ der Fa. Cetac
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Yttrium (Y) Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5 % HNO₃

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Yttrium/Cäsium-Lösung: 0,63 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 50 ml Yttrium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l
 1 ml davon wird in einen 100 ml PFA-Kolben gegeben, mit 3 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt => 0,01 g/l Cd

Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe,
 Mn, Ni, Pb, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P,
 S, Ti: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GAUT5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1,25 ml der 0,01 g/l enthaltenden Cd Stammlösung, 0,05 ml Co-, jeweils 0,125 ml Cr-, Cu- und Ni-, jeweils 0,75 ml Pb- und Zn-, sowie jeweils 2,5 ml Mn-, Fe- und Ba- der 1

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP3.2	3

g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

⇒ 50 µg/l Cd, 200 µg/l Co, 500 µg/l Cr, 500 µg/l Cu, 500 µg/l Ni, 3000 µg/l Pb, 3000 µg/l Zn, 10 mg/l Ba, 10 mg/l Fe, 10 mg/l Mn.

Cd

Standardlösung HUGAKWUT7: In einen 250 ml-Flaskolben werden jeweils 2,5 ml Al-, Ca- und Fe-, jeweils 1 ml Mg-, Mn- und Ti-, 0,25 ml P- und 0,5 ml S- der 5 g/l enthaltenden AAS-Standardlösung gegeben. Dazu kommen 0,125 ml der 1g/l enthaltenden As-Stammlösung. Es werden 7,5 ml HNO₃ 65 %, p.a zugegeben und mit H₂O bidemin. auf 250 ml aufgefüllt.

=> 50 mg/l Al, 50 mg/l Ca, 50 mg/l Fe, 20 mg/l Mg, 20 mg/l Mn, 5 mg/l P, 10 mg/l S, 20 mg/l Ti und 0,5 mg/l As.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S10.2), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard HUGAKWUT7 wird für die Mehrelementbestimmung benötigt. Er enthält kein Cd):

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cd
GAUT5	50,0 µg/l Cd
HUGAKWUT7	0,0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K22	10,0 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	KWUT GAUT DANHUT	KWUT GAUT DANHUT
Linie:	Cd (a)	Cd (b)
Wellenlänge:	228,802	228,802
Messbereich [µg/l]:	BG - OMG	BG - OMG
<u>Standards:</u>	Blank GAUT5 HUGAKWUT7	Blank GAUT5 HUGAKWUT7
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> <u>+11/-11</u> <u>Interelement-</u> <u>korrektur</u> <u>bei As, Mn, Fe</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> <u>-11</u> <u>Interelement-</u> <u>korrektur</u> <u>bei Co, Cu, Fe</u>

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP3.2	4

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S10.2 zusammengestellt. Dabei wird Cd gleichzeitig mit 2 unterschiedlichen Korrekturvarianten gemessen (siehe Anhang 1).

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Y als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Yttrium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert, entlüftet und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Als Probengefäße für den umgebauten Probengeber TJA 300 werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Königswasseraufschlußlösungen (KWUT) von Bodenaufschlüssen werden mit einem Dilutor 1:10 verdünnt und anschließend mit einer Multipette 225 µl HNO₃ konz. zugesetzt.

Königswasseraufschlußlösungen (KWUT) von Humus-Aufschlüssen werden mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Gesamtaufschlußlösungen (GAUT) von Bodenaufschlüssen werden mit 2 %iger HNO₃ 1:2 verdünnt.

Achtung: Bei KW-Boden- und Humus-, sowie GA-Bodenaufschlüssen müssen beim Erstellen der Autosampler-Table (siehe Gerätekurzanleitung ICP2.1) folgende Verdünnungsfaktoren eingegeben werden:

<u>Probelösung</u>	<u>Faktor</u>
KW-Lsg. Boden	10,15
KW-Lsg. Humus	5,00
GA-Lsg. Boden	2,00

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K22; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Messung der Standardaufschlußlösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)/USN	CdCdgesICP3.2	5

Auswertung/Datendokumentation:

Je nach Art der Interelementstörungen wird die Korrekturvariante a oder b ausgewertet. Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

Cd

Linienstörungen und ihre Korrektur

Cd

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (a):

<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<u>Korrekturen:</u>					
		Interelementkorrektur			Untergrund- korrektur		Keine Korrektur
		Faktor- Ermittlung (Abb.)	Korrektur- faktor 1	Korrektur- faktor 2	Unter- grund- punkte	Störung ab (ppm):	Störung ab (ppm)
As**	1	2	-0,0159*	-			
Fe	3	4	0,0033*	-			
Mn	5	6	-0,0041*	-			
Co	7				-11/+11	1	
Cu	9				-11/+11	10	

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

** Die Interelementkorrektur für As muß erfolgen, weil die As-Linie die Messung beim Untergrundkorrekturpunkt bei +11, der für die Korrektur der Cu-, Co- und Fe-Störungen nötig ist, stört.

Tabelle 1b:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung bei der Messvariante Cd (b):

<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<u>Korrekturen:</u>					
		Interelementkorrektur			Untergrund- korrektur		Keine Korrektur
		Faktor- Ermittlung (Abb.)	Korrektur- faktor 1	Korrektur- faktor 2	Unter- grund- punkte	Störung ab (ppm):	Störung ab (ppm)
Co	7	8	-0,0004*	-			
Cu	9	10	-0,0007*	-			
Fe	11	12	-0,0133*	-			
As	1						1
Mn	5						150

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert

Abb. 1: As (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

Abb. 2: IEC-Faktorermittlung

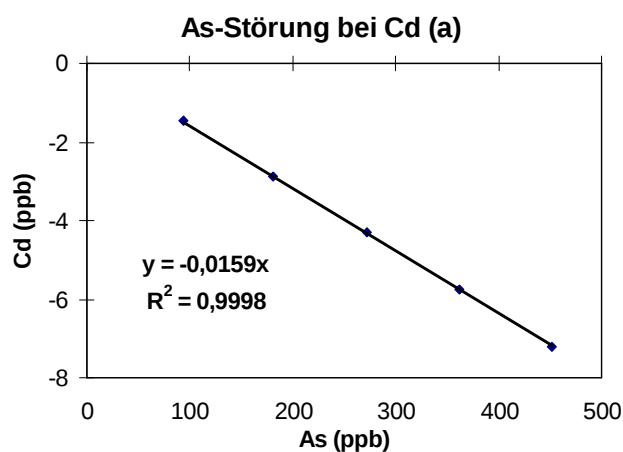
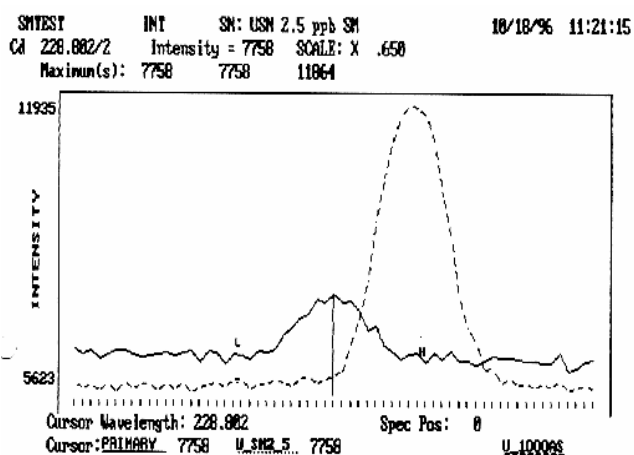


Abb. 3: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

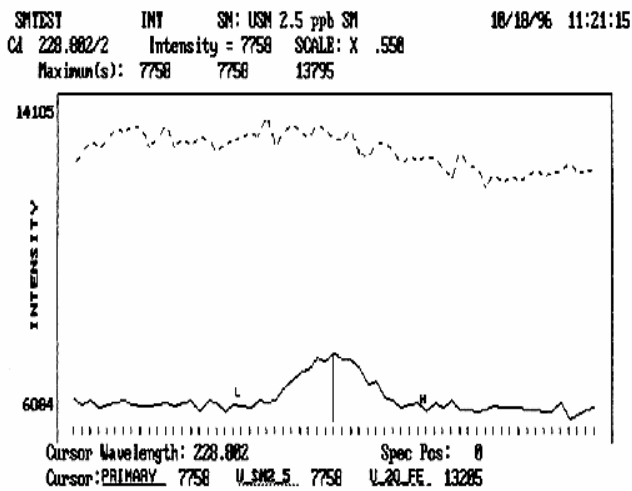


Abb. 4: IEC-Faktorermittlung

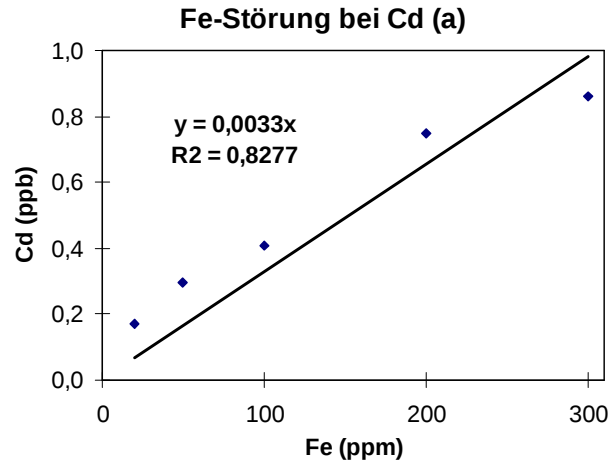


Abb. 5: Mn (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

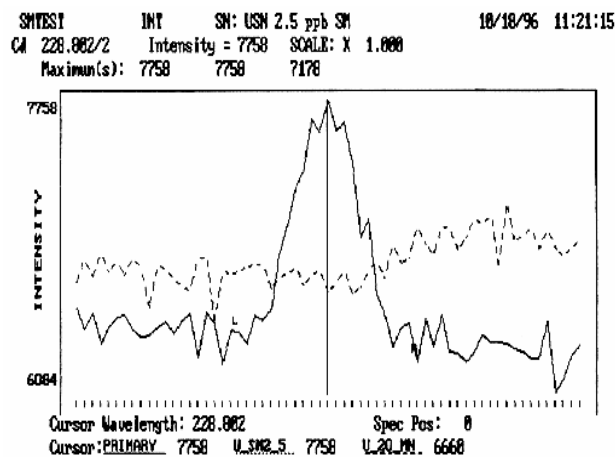


Abb. 6: IEC-Faktorermittlung

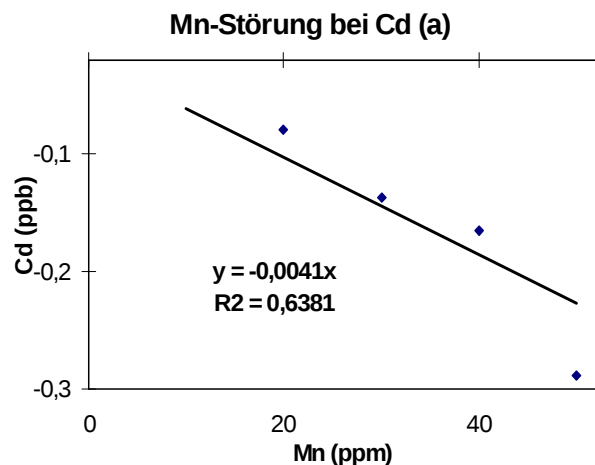


Abb. 7: Co (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

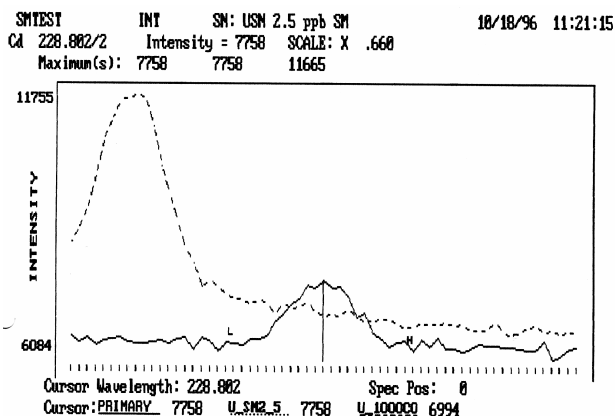


Abb. 8: IEC-Faktorermittlung

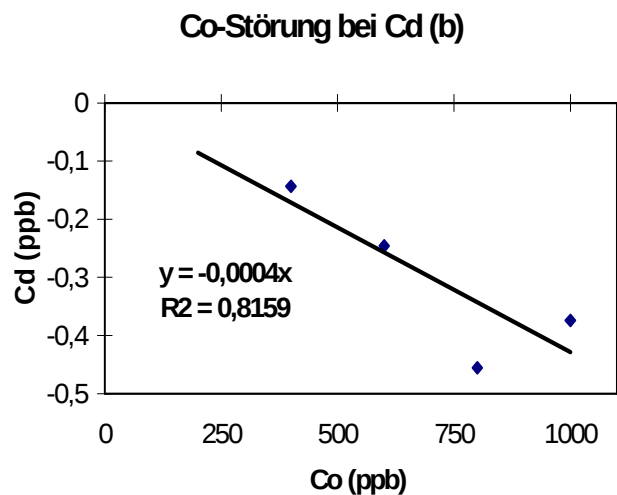


Abb. 9: Cu (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

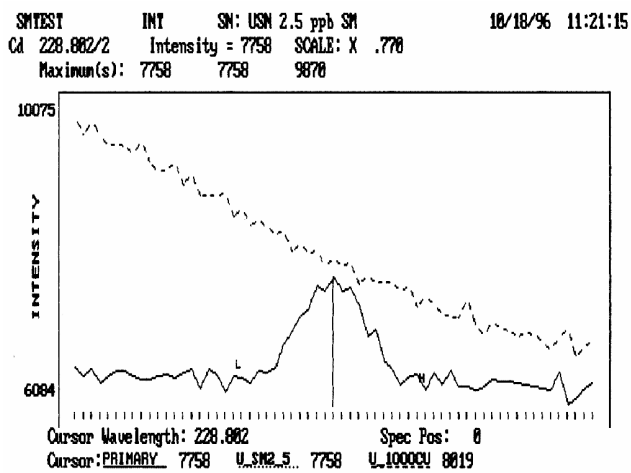


Abb. 10: IEC-Faktorermittlung

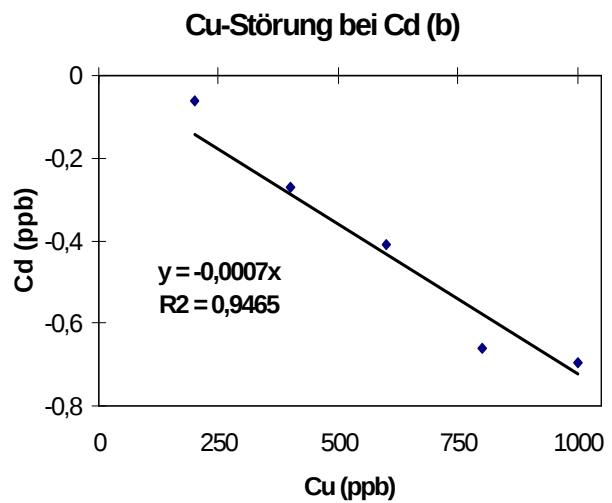


Abb. 11: Fe (20 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

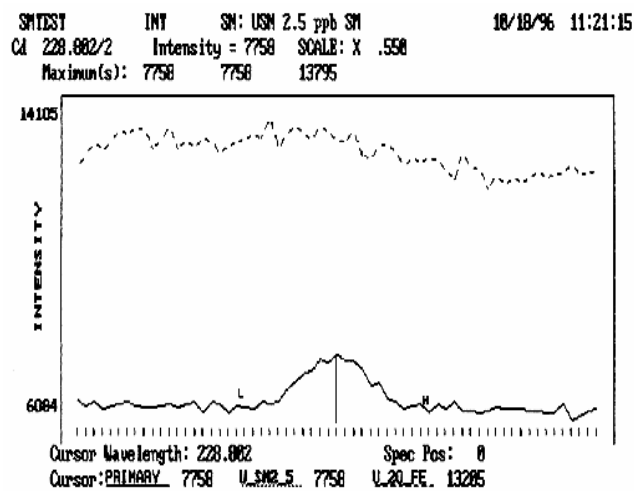
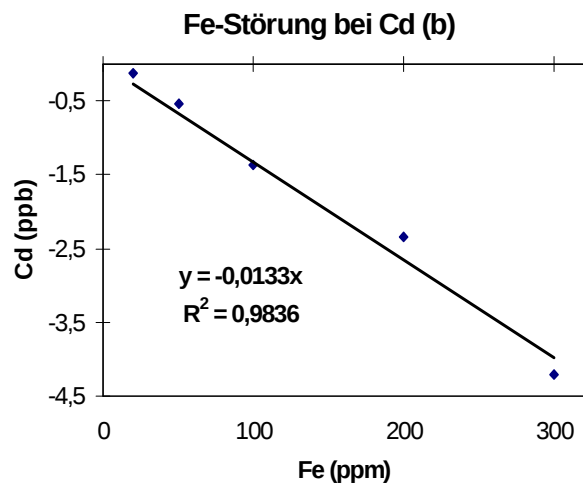


Abb. 12: IEC-Faktorermittlung



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP4.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.01.2001

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	2,3	7	1500

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	---
HFA-Code	D;4;2;2;-1;9;2

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000 °C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit verschiedenen Photozellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axial gestellte Argonplasmafackel eingesetzt, was zu einer 2-5-fach höheren Signalintensität führt (günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis).

Störungen:

Das Element As stört durch Linienüberlagerung, das Element Fe durch einen strukturierten Untergrund. Diese Störungen werden durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis von ermittelten Korrekturfaktoren behoben.

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen eines Untergrundkorrekturpunktes an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Das Element Fe wird mit einem 20 ppm Fe enthaltenden Standard geeicht. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit der Messung für Fe im Bereich oberhalb 200 ppm ist wegen des niedrigen IEC-Faktors zu vernachlässigen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S12.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP2.1 Kurzanleitung ICP-DV1.2/2.1	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP4.1	2

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

ICAP 61E Trace Analyser der Fa. Thermo Jarrell Ash mit axialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Jarrell Ash
 Probengeber TJA 300 (umgebaut auf 2 Racks mit je 48 Szintillationsgefäßen (20 ml, Fa. Sarstedt))
 mit Staub-Abdeckhaube
 Rechner mit Software Thermospec (Version 6.0)
 Multipette der Fa. Eppendorf

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)

Lösungen:

0,1m EDTA-Lösung: In einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle Titriplex III gegeben und mit H₂O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 5 g/l
 As, Ba, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe, Ti: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung EDTA1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden jeweils 0,25 ml Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni-, 0,5 ml Zn- sowie 2,5 ml Pb- der 1 g/l enthaltenden Stammlösungen gegeben und mit 0,1 molarer EDTA-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.
 => 1000 µg/l Cd, 1000 µg/l Co, 1000 µg/l Cr, 1000 µg/l Cu, 1000 µg/l Ni, 10 000 µg/l Pb, 2000 µg/l Zn.

Standardlösung EDTA2: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 1 ml Al-, Fe- und Ti der 5 g/l enthaltenden AAS-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,1 ml As und 0,5 ml Ba der 1g/l enthaltenden Stammlösungen. Es wird mit 0,1 molarer EDTA-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.
 => 20 mg/l Al, 20 mg/l Fe, 20 mg/l Ti, 2 mg/l Ba, 400 µg/l As.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP4.1	3

Cd

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S12.1), für die verschiedenen Methoden verwendet (Der Standard EDTA2 wird wegen der Störelemente benötigt. Er enthält kein Cd):

<u>Standards</u>	
Blank:	0 µg/l Cd
EDTA1:	1000 µg/l Cd
EDTA2:	0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	100 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	EDTA
Linie:	Cd228
Wellenlänge:	228,802
Messbereich [µg/l]:	BG-OMG
<u>Standards:</u>	Blank EDTA1 EDTA2
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> +11/-11 Interelement- Korrektur bei As, Fe

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP2.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S12.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße für den umgebauten Probengeber TJA 300 werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K23; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP4.1	4

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm ICPUNKER bzw. RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV1.2 bzw. 2.1) bearbeitet.

Cd

Linienstörungen und ihre Korrektur

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bzw. Bewertung Cd –Messung:

<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<u>Korrekturen:</u>					
		Interelementkorrektur			Untergrundkorrektur		Keine Korrektur
		Faktor- Ermittlung (Abb.)	Korrektur- faktor 1	Korrektur- faktor 2	Unter- grund- punkte	Störung ab (ppm):	Störung ab (ppm)
As**	1	2*	-0,0209	-			
Fe	3	4	0,01	-			

* Die Korrekturfaktoren können sich über längere Zeiträume durch Instabilitäten der Optik verändern. Sie werden deshalb regelmäßig durch Messung spezieller Standardlösungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

** Die Interelementkorrektur für As muss erfolgen, weil die As-Linie die Messung beim Untergrundkorrekturpunkt bei +11, der für die Korrektur der Fe-Störung nötig ist, stört.

Abb. 1: As (1 ppm) Störung bei Cd (2,5 ppb)

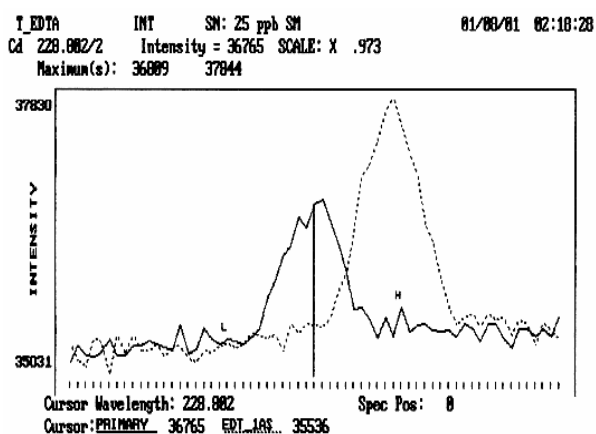


Abb. 2: IEC-Faktorermittlung

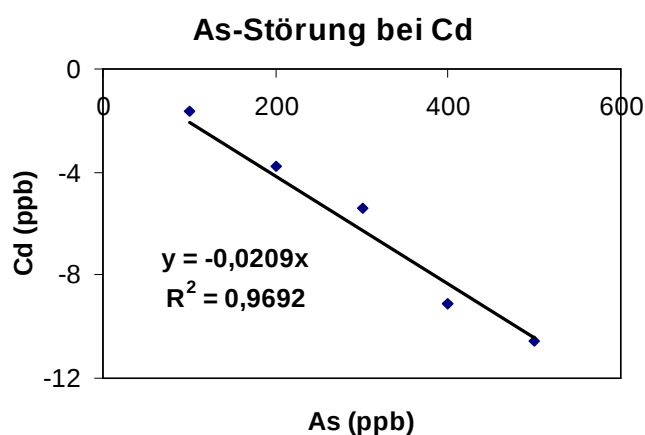


Abb. 3: Fe (250 ppm) Störung bei Cd (25 ppb)

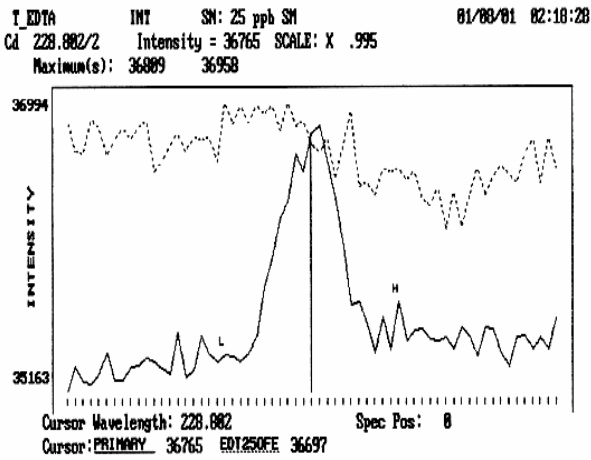
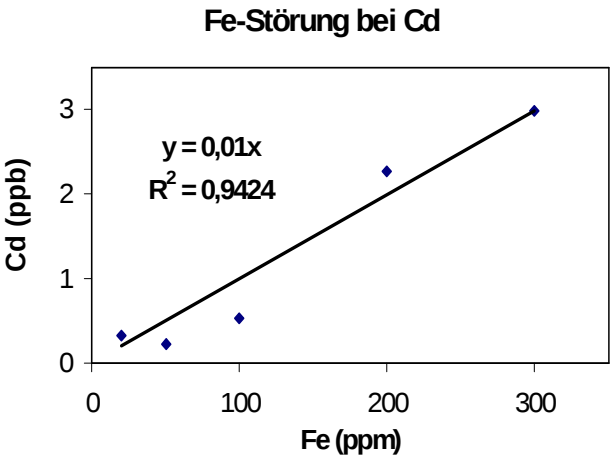


Abb. 4: IEC-Faktorermittlung



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP8.1	3

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 10.03.2003

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,54	1,83	1500

geeignet für:

Boden	DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1
Humus	DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.6.4
HFA-Code	D;4;1;2;2;1;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Das Element Fe stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Inter-elementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrix-Störungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Viskositätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Gesamtsalzkonzentrationen werden durch Messung mit internem Standard ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S14.2: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP8.1	4

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Elemental mit radialer Plasmafackel
Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
Rechner mit Software Teva
Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
Multipette der Fa. Eppendorf
Dilutor der Fa. Hamilton Microlab plus 1000

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml konz. HNO₃ werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
Scandium/Cäsium-Lösung: 1,26 g CsCl werden in einem 1 l-Flaskolben eingewogen, mit 10 ml Scandium-Standardlösung sowie 30 ml konz. HNO₃ versetzt und mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cd
Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn,
Na, P, S: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l
Al, Ca, Ba, Co, Cr, Cu, Fe,
Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung A1SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Al- und Mg-, 0,25 ml der Cd-, Co-, Cr-, Cu- und Ni- sowie 0,5 ml der Zn-ICP-Stammlösungen, sowie je 1 ml der Na-, P- und S - AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 20 ppm Na, P und S, 10 ppm Al und Mg, je 1000 ppb Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 2000 ppb Zn.
Standardlösung A2SM: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 2,5 ml der Ca- und Fe-, je 1 ml der Mn- und Ba- und 0,5 ml der Pb - ICP-Stammlösungen, sowie 0,5 ml der 5 g/l K- AAS-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 10 ppm Ca, Fe und K, 4 ppm Mn und Ba, 2000 ppb Pb.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP8.1	5

Standardlösung A3SM: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 2,5 ml der Al-, Ca-, Fe-, K- und Mg- und 1 ml der Mn - AAS-Stammlösungen, sowie 2,5 ml der 1 g/l Ti- ICP-Stammlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 mg/l Al, Ca, Fe, K und Mg 20 ppm Mn, 10 ppm Ti.

Standardlösung A4: In einen 250 ml-Glaskolben werden jeweils 5 ml der Al-, Ca- und Fe-AAS-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % p.a. versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 mg/l Al, Ca und Fe.

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S14.2), für die verschiedenen Methoden verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cd
A1SM	1000 µg/l Cd
A2SM	0,0 µg/l Cd
A3SM	0,0 µg/l Cd
A4	0,0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Linie: Wellenlänge: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Cd 214.438 BG – 1500 Blank A1SM
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 2 %-iger HNO₃ angesetzt (= 7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP8.1	6

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S14.2 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Sc als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Scandium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Königswasseraufschlusslösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 16 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Messung der Standardaufschlusslösungen ISE974-LösungDANF und ISE974LösungKöWa; erlaubte Abweichung bei HE 5 %, bei SM 10 % vom Sollwert.

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:

Cd

Tabelle 1a:

Störungen und ihre Korrektur bei der Cd-Messung:

<u>Stör- ele- ment</u>	<u>Spek- trum (Abb.)</u>	<u>Korrekturen:</u>		
		Interelementkorrektur		
		Faktor- ermittlung (Abb.)	Korrektur- faktor 1	Korrektur- faktor 2
Fe	1	2	0,0388	--

Abb. 1: Fe (100 ppm)
Störung bei Cd214.438 (50 ppb)

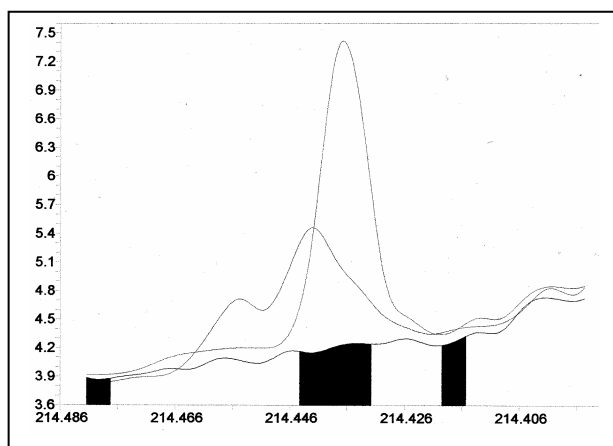
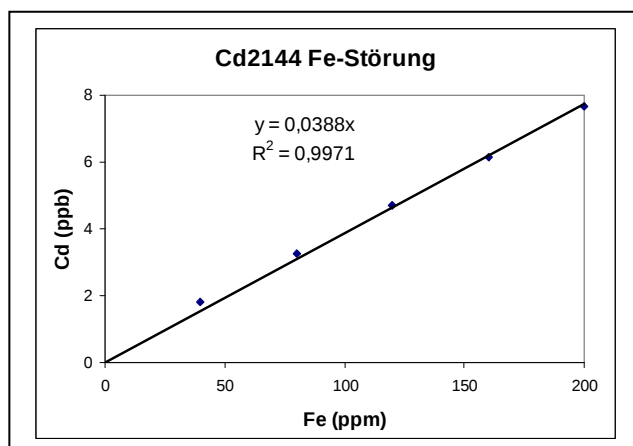


Abb. 2: IEC-Faktorermittlung



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP14.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.09.2006

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, DAN2.2	0,01	0,04	50

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D1.1.4.2
HFA-Code	D;4;2;3;1;-1;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, werden eine axial gestellte Plasmafackel und ein Ultraschall-Zerstäuber eingesetzt. Dadurch wird der Plasmafackel eine wesentlich höhere Aerosolkonzentration zugeführt, was zu einem 5-10-fach höheren Messsignal führt.

Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen. Gesamtmatrixstörungen werden durch CsCl-Zusatz minimiert. Schwankungen in der Aerosolerzeugung werden durch Messung mit internem Standard beseitigt.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S18.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002
Gerätekurzanleitung ICP4.1	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987
Kurzanleitung ICP-DV2.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP14.1	2

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
 Ultraschall-Zerstäuber U 5000 AT⁺ der Fa. Cetac
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm für wässrige und salpetersaure Lösungen
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec für Probengeber
 Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt)
 Rechner mit Software iTeva
 Mischsystem für internen Standard und Matrixanpassung
 Multipette der Fa. Eppendorf
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
 1000 ml-Messkolben aus Glas

Chemikalien:

Cäsiumchlorid (CsCl) p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.
 Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
 Y-Standardlösung 1000 mg/l für ICP in 5% HNO₃

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.
 Yttrium/Cäsium-Lösung: 0,9 g CsCl werden in einem 1 l-Glaskolben eingewogen, mit 0,4 ml Yttrium-Standardlösung sowie 30 ml 65 % HNO₃ suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cd
 Cd: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cd
 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
 Al, Ca, Ti: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung SM 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 50 µl der Cd-, Co-, Cr- und Ni-, 100 µl der Cu- und Pb- sowie 625 µl der Zn- Lösung B sowie 2,5 ml der 1 g/l enthaltenden Ca-ICP-Standardlösung gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 20 ppb Cd, Co, Cr und Ni, 40 ppb Cu und Pb, 250 ppb Zn, 10 ppm Ca

Standardlösung IEC: In einen 250 ml PFA-Kolben werden je 1 ml der Al- und Ti -ICP-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
 => 4 ppm Al und Ti

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP14.1	3

Cd

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S18.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cd
SM 1	20,0 µg/l Cd
IEC	0,0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K25	20,0 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	ANULLSM DAN2.2
Element:	Cd
Wellenlänge:	214,438
Messbereich [µg/l]:	BG – 50
<u>Standards:</u>	Blank SM 1
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite 2 Pixelhöhe 1 <u>Untergrundkorrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin).

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben.

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S18.1 zusammengestellt.

Die Messung der Proben erfolgt mit Zusatz von CsCl zur Erhöhung der Salzkonzentration und Vereinheitlichung der Probenmatrix sowie mit Zusatz von Y als internem Standard. Dazu wird über ein T-Stück und einen 2. Kanal der Schlauchpumpe zur Probenzuführung die Yttrium/Cäsium-Lösung im Verhältnis Probe:Lösung von 10:1 der Probe kontinuierlich zudosiert und über eine Glasrohrspirale mit 5 Windungen gemischt.

Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Wasserproben werden mit 400 µl HNO₃ 65 % suprapur pro 20 ml Probe versetzt. Als Verdünnungsfaktor wird in die zu erstellende Probengebertabelle 1,02 eingegeben (siehe Gerätekurzanleitung ICP4.1).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP14.1	4

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Cd

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K25; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser SM1 mitgemessen; erlaubte Abweichung 10 %

Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP15.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,05	0,16	50

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.6.4
HFA-Code	D;4;2;2;-1;1;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axiale Plasmabetrachtung gewählt.

Störungen:

Das Element Eisen stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Anhang 2: Gerätevergleich AAS ZEEnit 600s / iCAP6500 Sammelanhang S19.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP15.1	2

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher, mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt
Rechner mit Software iTeva
Multipette der Fa. Eppendorf
250 ml und Messkolben aus PFA

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cd
Cd: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cd
Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti:
ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung DAN 1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,05 ml der Cd-, je 0,1 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie 0,25 ml der Cu- Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,025 ml der Zn-, je 0,25 ml der Fe- und Mn- sowie 1 ml der Ca - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,05 ml der P-, je 0,25 ml der K- und S-, sowie je 1 ml der Al-, Mg- und Na - AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 20 µg/l Cd, 40 µg/l Co, Cr und Ni, 100 µg/l Cu und Zn, 1 mg/l Fe, Mn und P, 4 mg/l Ca, 5 mg/l K und S, 20 mg/l Al, Mg und Na.

Standardlösung DAN 2: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,025 ml der Cd-, je 0,05 ml der Co-, Cr- und Ni-, sowie je 0,5 ml der Cu- und Pb -Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,075 ml der Zn-, je 0,1 ml der Al-, Fe- und Mg-, 0,25 ml der Ba-, sowie je 2,5 ml der Ca- und Mn- ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Na- und P- sowie 1,5 ml der K- AAS-

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP15.1	3

Cd

Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 10 µg/l Cd, 20 µg/l Co, Cr und Ni, 200 µg/l Cu und Pb, 300 µg/l Zn, 0,4 mg/l Al, Fe und Mg, 1 mg/l Ba, 5 mg/l Na und P, 10 mg/l Ca und Mn, 30 mg/l K.

Standardlösung DAN 3: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,075 ml der Cd-, 0,15 ml der Cr- und Ni-, 0,2 ml der Co- und 0,75 ml der Cu -Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Ca-, 0,15 ml der Zn-, je 0,25 ml der Na- und Ti-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- und Mn - ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden 0,5 ml der P-, je 1 ml der K- und S-, sowie 1,5 ml der Mg- AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.
=> 30 µg/l Cd, 60 µg/l Cr und Ni, 80 µg/l Co, 300 µg/l Cu, 600 µg/l Zn, 0,4 mg/l Ca, 1 mg/l Na und Ti, 2 mg/l Al, Fe und Mn, 10 mg/l P, 20 mg/l K und S, 30 mg/l Mg.

Standardlösung DAN 4: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,1 ml der Cd-, 0,15 ml der Co-, je 0,2 ml der Cr- und Ni-, sowie je 1 ml der Cu- und Pb-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Mn- 0,125 ml der K-, 0,25 ml der Zn-, sowie 1 ml der Fe- ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Al- und Mg-, je 1 ml der Ca- und P-, sowie 1,5 ml der Na- AAS-Standardlösungen zugegeben.
=> 40 µg/l Cd, 60 µg/l Co, 80 µg/l Cr und Ni, 400 µg/l Cu und Pb, 1000 µg/l Zn, 0,4 mg/l Mn, 0,5 mg/l K, 4 mg/l Fe, 10 mg/l Al und Mg, 20 mg/l Ca und P, 30 mg/l Na.

Standardlösung DAN 5: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,5 ml der Mn-, sowie 1,5 ml der Fe- ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen je 0,25 ml der Al- und Mg-, je 0,5 ml der K-, Na- und S-, 0,75 ml der P-, sowie 2 ml der Ca- AAS-Standardlösungen .
=> 2 mg/l Mn, 5 mg/l Al und Mg, 6 mg/l Fe, 10 mg/l K, Na und S, 15 mg/l P, 40 mg/l Ca.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP15.1	4

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S19.1), verwendet:

Cd

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cd
DAN 1	20,0 µg/l Cd
DAN 2	10,0 µg/l Cd
DAN 3	30,0 µg/l Cd
DAN 4	40,0 µg/l Cd
DAN 5	0,0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K26	10,0 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	DAN2.2
Element:	Cd
Wellenlänge:	214.438
Plasmabeobachtung:	axial
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank DAN 1 DAN 2 DAN 3 DAN 4
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP15.1	5

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S19.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 4 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ: erlaubte Abweichung 10 %

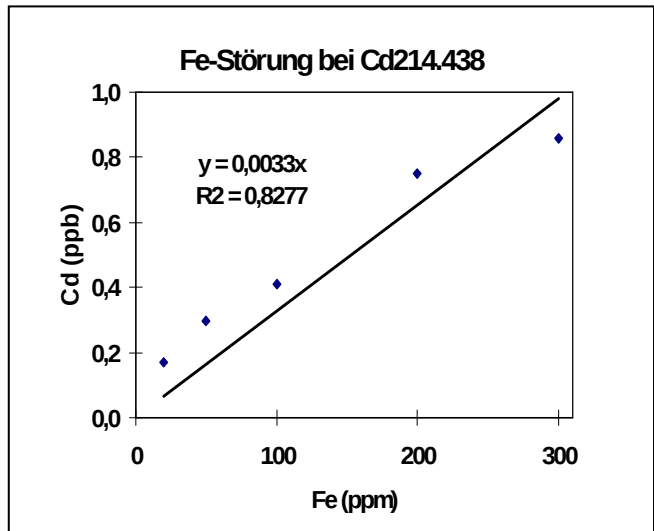
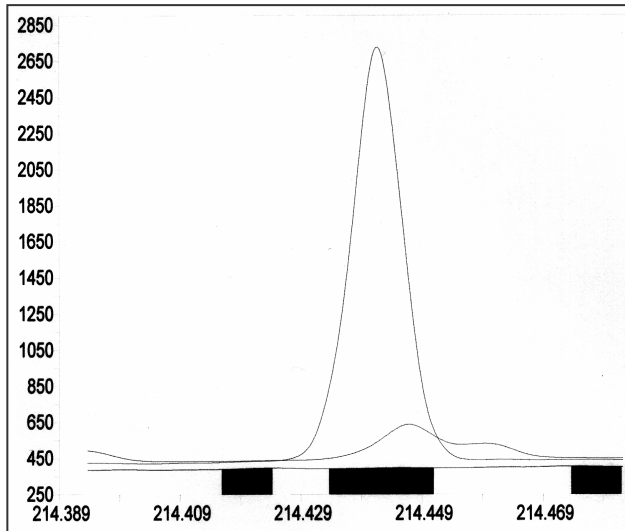
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörung und ihre Korrektur:

Fe (10 ppm) Störung bei Cd214.438 (5 ppb)

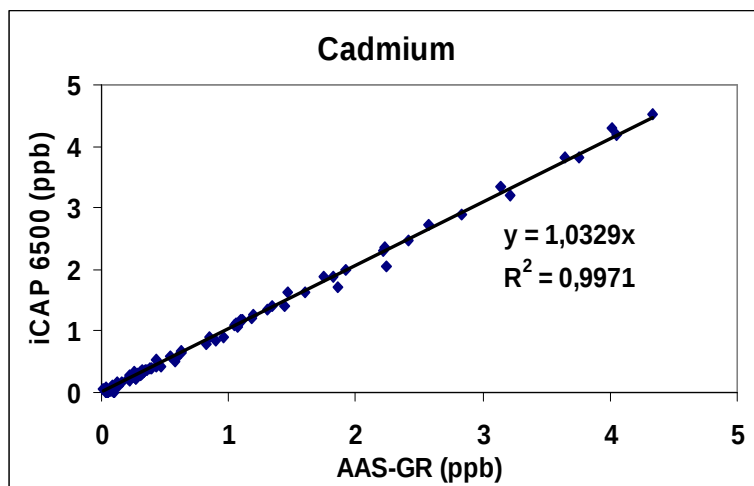
IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0033)

Cd

Die Interelementkorrekturfaktoren müssen in regelmäßigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich AAS ZEEnit 600s / iCAP 6500:**Cd**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CdCdgesAAS8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Pflanzenaufschluss-Serie 2006P001 (80 Proben).



Anhang Nr.

2

für

Cd

Cdges

ICP(sim)

CdCdgesICP15.1

Cd

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP16.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.02.2007

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1	0,12	0,39	200

geeignet für:

Boden	DANF1.1, OAKW1.1
Humus	DAN2.2, DANF1.1, OAKW1.1, OAKWEG1.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.6.4
HFA-Code	D;4;2;2;-1;2;2

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird eine axiale Plasmabetrachtung gewählt.

Störungen:

Das Element Arsen stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Anhang 2: Gerätevergleich AAS ZEE nit 600s / iCAP6500 Sammelanhang S20.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP4.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP16.1	2

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. ThermoFisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)
Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen
Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac
Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber
Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt
Rechner mit Software iTeva
Multipette der Fa. Eppendorf
250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA
Dilutor der Fa. Hamilton, Microlab plus 1000

Chemikalien:

Salpetersäure (HNO₃), 65 %, suprapur
Salpetersäure (HNO₃), 65 %, p.a.

Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 %. HNO₃ p.a. werden mit H₂O demin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: Lösung A: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cd
Cd: Lösung B: 1:10 Verdünnung von Lösung A => 0,1 g/l Cd
Al, As, Ca, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
Mn, Na, Ni, Pb, Ti, Zn: Lösung A: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
Co, Cr, Cu, Ni: Lösung B: 1:10 Verdünnungen von Lösung A => jeweils 0,1 g/l
Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S:
AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung GA1: In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der Cd-, sowie je 0,25 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,1 ml der Zn-, sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, Mg- Mn- und Na-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,1 ml der P- und S, 0,25 ml der K- sowie 1 ml der Ca-AAS-Standardlösungen zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, 100 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 400 µg/l Zn, 2 mg/l Al, Fe, Mn, Na, P und S, 4 mg/l Mg, 5 mg/l K, 20 mg/l Ca.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP16.1	3

Cd

Standardlösung GA2:

In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,25 ml der Cd-, sowie jeweils 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,2 ml der Zn-, 0,25 ml der K-, je 0,5 ml der Mg- und Pb-, 1 ml der Ba-, sowie je 5 ml der Al- und Fe-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,5 ml der Mn-, Na- und P-, sowie 2 ml der Ca-AAS-Standardlösung zugegeben. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, 200 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 800 µg/l Zn, 2000 µg/l Pb, 1 mg/l K, 2 mg/l Mg, 4 mg/l Ba, 10 mg/l Mn, Na und P, 20 mg/l Al und Fe, 40 mg/l Ca.

Standardlösung GA3:

In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,375 ml der Cd- und 0,75 ml der Cu-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,25 ml der Ca-, 0,3 ml der Zn- und 2 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 1 ml der Mn-, Na-, P- und S-, je 2 ml der Al-, K- und Mg-, sowie 5 ml der Fe-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 150 µg/l Cd, 300 µg/l Cu, 1200 µg/l Zn, 1 mg/l Ca, 8 mg/l Ti, 20 mg/l Mn, Na, P und S, 40 mg/l Al und K, 100 mg/l Fe.

Standardlösung GA4:

In einen 250 ml-PFA-Kolben werden 0,125 ml der As-, je 0,25 ml der Na- und Mn- sowie 0,5 ml der Ti-ICP-Standardlösungen gegeben. Dazu kommen 0,05 ml der P-, 0,25 ml der S-, je 1 ml der K- und Mg-, 2 ml der Fe- sowie je 5 ml der Al- und Ca-AAS-Standardlösungen. Der Kolben wird mit 7,5 ml HNO₃ 65 % suprapur versetzt und mit H₂O bidemin. aufgefüllt.

=> 500 µg/l As, 1 mg/l Mn, Na und P, 2 mg/l Ti, 5 mg/l S, 20 mg/l K und Mg, 40 mg/l Fe, 100 mg/l Al und Ca.

Standardlösung GA5:

In einen 250 ml-PFA-Kolben werden je 0,75 ml der Co- und Ni- sowie 1 ml der Cr-Lösungen B gegeben. Dazu kommen 0,4 ml der Zn- und 4 ml der Ti-ICP-Standardlösungen. Des Weiteren werden je 0,25 ml der Ca-, Mn-, Na- und P sowie je 0,5 ml der Al-, Fe-, K- Mg- und S-AAS-Standardlösungen gegeben.

=> 300 µg/l Co und Ni, 400 µg/l Cr, 1600 µg/l Zn, 5 mg/l Ca, Mn, Na und P, 10 mg/l Al, Fe, Mg, K und S, 16 mg/l Ti.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP16.1	4

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S20.1), verwendet:

Cd

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cd
GA1	50,0 µg/l Cd
GA2	100,0 µg/l Cd
GA3	150,0 µg/l Cd
GA4	0,0 µg/l Cd
GA5	0,0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	100,0 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	DAN2.2Humus DANF1.1Boden DANF1.1Humus OAKW1.1Boden OAKW1.1Humus OAKWEG1.1
Element: Wellenlänge: Plasmabeobachtung: Messbereich [µg/l]: <u>Standards:</u>	Cd 228.802 axial BG – OMG Blank GA1 GA2 GA3
<u>Bemerkungen:</u>	Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 1 <u>Untergrund-Korrektur:</u> Pos. links: 6 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 20 Pixelanzahl: 1

Der Blank wird in 2%-iger HNO₃ angesetzt (7,5 ml HNO₃ 65 %, suprapur in 250 ml H₂O bidemin.)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP16.1	5

Cd

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP4.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S20.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet. Königswasserauflösungen (OAKW) werden vor dem Messen mit einem Dilutor 1:5 verdünnt.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %

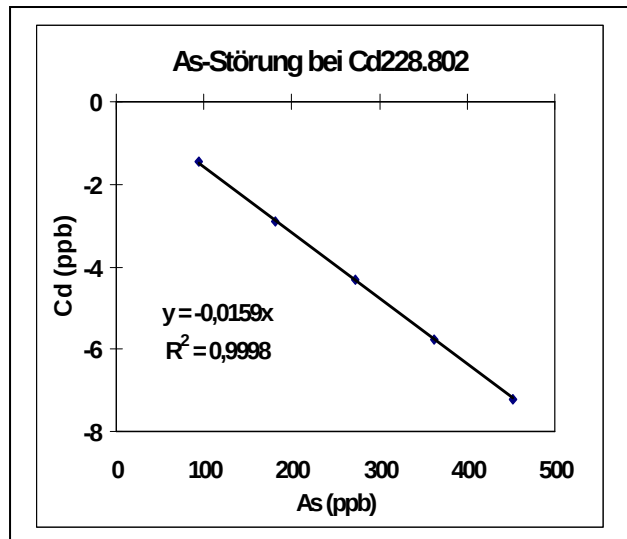
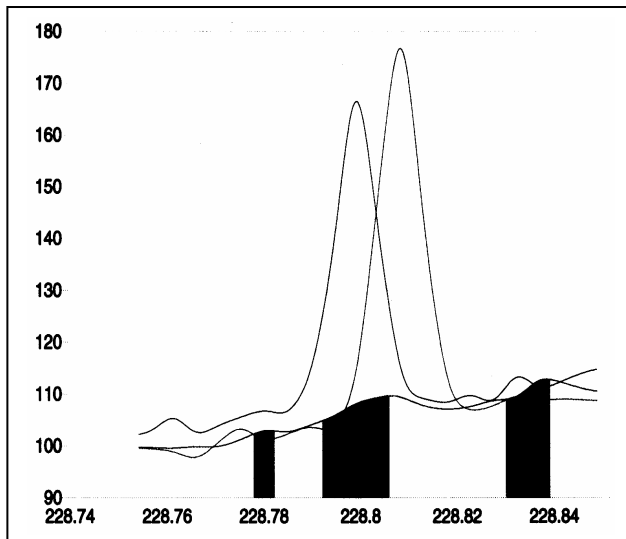
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörungen und ihre Korrektur:**Cd**

As (200 ppm) Störung bei Cd228.802 (5 ppb)

IEC-Faktorermittlung (Faktor = -0,0159)

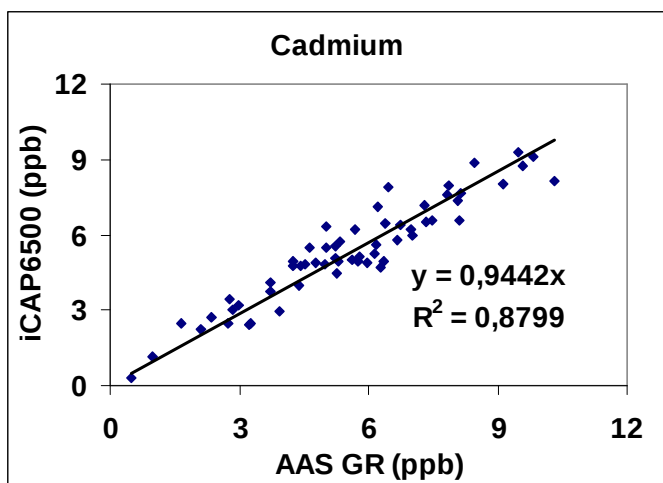


Die Interelementkorrekturfaktoren müssen in regelmässigen Abständen angepasst werden.

Gerätevergleich AAS ZEE nit 600s / iCAP 6500

Cd

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode CdCdgesAAS8.1 und der hier beschriebenen Methode an der Königswasseraufschluss-Serie 2007H015.



Anhang Nr.

2

für

Cd

Cdges

ICP(sim)

CdCdgesICP16.1

Cd

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP17.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 01.10.2006

C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	0,4	1,4	1500

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.4.3
HFA-Code	D;4;1;2;-1;1;0

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

Störungen:

Das Element Eisen stört durch Linienüberlagerung. Diese Störung wird durch rechnerische Interelementkorrektur auf der Basis eines ermittelten Korrekturfaktors behoben. Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Linienstörungen und ihre Korrektur Sammelanhang S21.1: Geräteparameter für verschiedene Methoden Kurzanleitung ICP3.1 Kurzanleitung ICP-DV2.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP17.1	2

Cd

Analysengeräte und Zubehör:

Iris Advantage der Fa. Thermo Scientific, mit radialer Plasmafackel
 Zyklonmischkammer und Meinhard-Zerstäuber
 Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen
 Argonbefeuchter der Fa. Thermo Scientific
 Probengeber 222 XL der Fa. Gilson
 Rechner mit Software Teva

Chemikalien:

Na-EDTA (Titriplex III) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)

Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: In einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle Titriplex III gegeben und mit H_2O bidemin. auf 1 l aufgefüllt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa. B. Kraft) => 1 g/l Cd
 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn: ICP-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 1 g/l
 Al, Fe: AAS-Standards (Fa. B. Kraft) => jeweils 5 g/l

Standardlösungen:

Standardlösung EDTA 1: In einen 250 ml-Glaskolben werden 0,25 ml der Cd-, je 0,5 ml der Co-, Cr-, Cu- und Ni-, 1,25 ml der Zn- und 2,5 ml der Pb-ICP-Stammlösungen gegeben. Der Kolben wird mit 0,1 m EDTA-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.
 => 1000 $\mu g/l$ Cd, 2000 $\mu g/l$ Co, Cr, Cu und Ni, 5000 $\mu g/l$ Zn, 10 000 $\mu g/l$ Pb.

Standardlösung EDTA 2: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml der Ti-ICP-Standardlösung gegeben. Dazu kommen je 2,5 ml der Al- und Fe-AAS-Standardlösungen.
 => 10 mg/l Ti, 50 mg/l Al und Fe.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP17.1	3

Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S21.1), verwendet:

Cd

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 µg/l Cd
EDTA 1	1000,0 µg/l Cd
EDTA 2	0,0 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	200,0 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
Element:	Cd
Wellenlänge:	214.438
Messbereich [µg/l]:	BG – OG
<u>Standards:</u>	Blank EDTA 1
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pixelhöhe: 2 Pos. links: 1 Pixelanzahl:1 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl:1

Der Blank wird in 0,1 m EDTA-Lösung angesetzt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP17.1	4

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP3.1 beschrieben.
Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S21.1 zusammengestellt.
Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K23; Messung nach der Eichung, alle 14 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standard Solling 0-10, erlaubte Abweichung 10 %

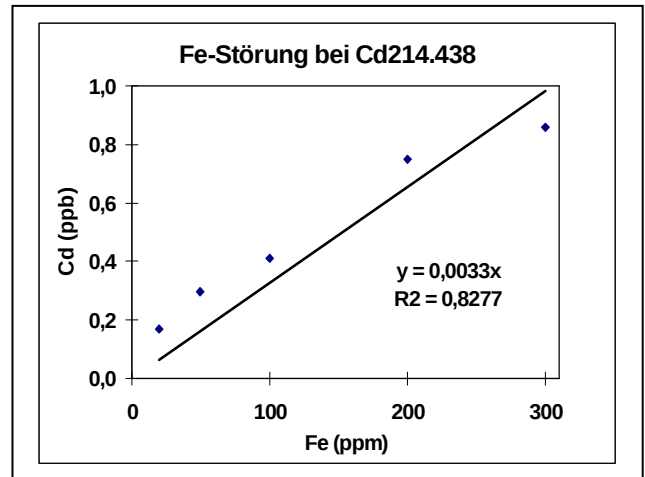
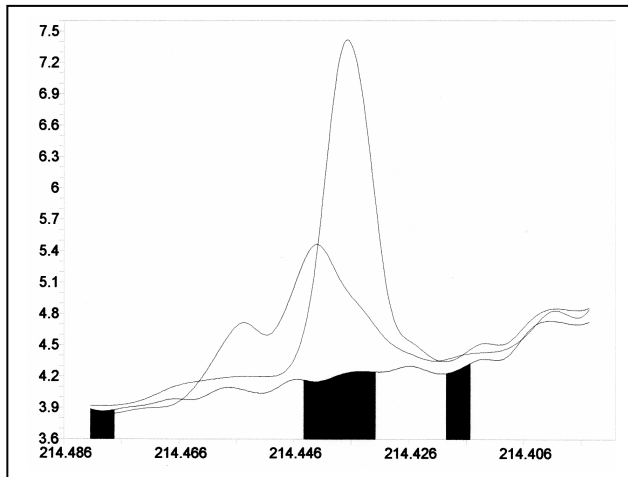
Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen Cd-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS (siehe Kurzanleitung ICP-DV2.1) bearbeitet.

Linienstörung und ihre Korrektur:

Fe (100 ppm) Störung bei Cd214.438 (20 ppb)

IEC-Faktorermittlung (Faktor = 0,0033)

Cd

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	ALLIANCE	CICICFE2.2	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.12.1999

CHLORID

Cl

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1	0,171	0,547	15

geeignet für:

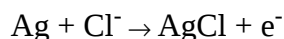
Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Pflanze	Clges1.1
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 15682
HFA	D13.2.4.2
HFA-Code	D;22;4;1;4;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Chloridkonzentration wird potentiometrisch mit einer Ag/AgCl-Messelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Hierzu wird die chloridhaltige Lösung mit einem Ionenpuffer (KNO₃-Lösung) gemischt und durch ein mit Silberchlorid beschichtetes Silberrohr (Ag/AgCl-Elektrode) geleitet. Das Potential dieser Elektrode ist abhängig von der Chloridkonzentration in der Probe.



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Kl}{a_{\text{Cl}}}$$

R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur in Kelvin, F = Faraday-Konstante

Kl = Löslichkeitsprodukt von AgCl, a_{Cl} = Aktivität von Chlorid

Da durch die Referenzelektrode KNO₃-Lösung mit konstanter Chloridkonzentration geleitet wird, ist das Potential dieser Elektrode konstant, und die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode direkt proportional zur Chloridkonzentration der Probe.

Störungen:

Reduzierende Bedingungen in den Proben können in Verbindung mit einer nicht genau definierbaren Matrix das Potential der Elektroden stören. Dies äußert sich in einer gestörten Peakform (zu steiler, spitzer Anstieg) und damit in Mehrbefunden bei der auf die störende Probe folgenden Probe. Durch Wiederholung der Messung dieser Probe lässt sich ein richtiges Ergebnis erzielen.

Stark oxidierende Bedingungen in den Proben stören das Potential der Elektroden. Dies äußert sich in einem Absinken der Basislinie unter den Nullpunkt, bzw. in Minderbefunden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Cont.-Flow-Flußdiagramm Kurzanleitung ALLIANCE3.1 Kurzanleitung TRAACS-DV2.2	Anal. Chem. 335, 1989, S. 931-937 Anal. Chimica Acta 136, 1982, S. 61-67 Barrow G.M., 1977: Phys. Chemie, Teil III, 3. Aufl.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	ALLIANCE	CICICFE2.2	2

Cl

Durch Verwendung von Lösung II statt Lösung I lassen sich die Minderbefunde unter 10 % senken. Sulfid, Cyanid, Bromid, und Jodid stören das Potential der Elektroden. Bei Vorkommen von Sulfid müssen zunächst durch Zugabe von H_2O_2 oxidierende Bedingungen in der Probe hergestellt werden. Bei Cyanid, Bromid oder Jodid muss die Kaliumnitratlösung durch die Lösung III ersetzt werden.

Analysengeräte und Zubehör:

Alliance Evolution cont.-flow-Gerät mit xyz-Probennehmer (Bran&Luebbe), Software CFS Skalar
Zusätzlicher Anschluss der Elektroden an die Elektronik des Alliance Evolution
Silberelektroden: Innendurchmesser 1,6 mm, Wandstärke 0,2 mm und Länge 12 mm

Chemikalien:

Brij-35 (25%)
 KNO_3 p.a.
 Salpetersäure konz. (65 %): HNO_3
 NaCl p.a.
 KBrO_3 p.a. (Lösung II)
 Ascorbinsäure p.a.
 KCN p.a.
 FeCl_3 p.a.
 Salzsäure (25%) HCl

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

1 N HNO_3 :	71,4 ml 65% ige HNO_3 mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
NaCl -Lösung I (10 g/l Cl^-):	16,5 g NaCl mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
NaCl -Lösung II (100mg/l Cl^-):	10 ml NaCl -Lösung I mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
30 % ige Brij 35-Lösung	
1 N HCl :	12,5 ml 25 %ige HCl mit H_2O demin. auf 100 ml auffüllen.

2. Reagenzlösungen:

I (KNO_3):	50 g KNO_3 in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml NaCl -Lösung II zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen (200µg Cl^- /l), 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
II (Asc./ KNO_3):	50 g KNO_3 und 10 mg Ascorbinsäure in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml NaCl -Lösung (200µg Cl^- /l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
III (KBrO_3):	7,2 g KBrO_3 in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 38 ml 1N HNO_3 -Lösung und 2 ml NaCl -Lösung (200µg Cl^- /l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.

3. Lösungen zur Vorbereitung der Elektroden:

1. 1N KCN -Lösung:	1,63 g KCN mit H_2O demin auf 25 ml auffüllen.
2. FeCl_3 -Lösung:	5 g FeCl_3 in 80 ml H_2O demin. lösen und 20 ml 1N HCl zugeben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	ALLIANCE	CICICFE2.2	3

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

Reagenz:	Haltbarkeit		Bemerkungen
	offen (am Gerät)	geschlossen (im Kühlschrank)	
I	/	beliebig	/
II	/	beliebig	/
Vorbereitungslösg. 1	/	beliebig	Achtung! sehr giftig!!
Vorbereitungslösg. 2	/	2 Jahre	/

Cl

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cl: Titrisol-Ampulle in 1 l-Kolben geben und mit H₂O auf 1 l auffüllen.
=> 1 g Cl/l

Haltbarkeit:

Geschlossen im Kühlschrank: ein halbes Jahr.

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Serie frisch, mindestens jedoch nach einer Woche neu angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Einzelbestimmung:

<u>Standardreihe</u>	
S8:	15 mg/l Cl
S7:	13 mg/l Cl
S6:	11 mg/l Cl
S5:	9 g/l Cl
S4:	7 g/l Cl
S3:	5 g/l Cl
S2:	3 g/l Cl
S1:	1 g/l Cl
S0:	0 mg/l Cl

Mehrelementbestimmung:

NH ₄ -N [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	ges-N [mg/l]	Cl [mg/l]
7	7	14	15
6	6	12	13
5	5	10	11
4	4	8	9
3	3	6	7
2	2	4	5
1	1	2	3
0.5	0.5	1	1
0	0	0	0

<u>Kontrollstandard</u>	
KSK1:	1,0 mg/l Cl
KSK2:	6,0 mg/l Cl
KSK3:	14,0 mg/l Cl

Die Eichung des Gerätes für die Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ALLIANCE3.1 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	ALLIANCE	CICICFE2.2	4

Cl

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ALLIANCE 3.1 beschrieben. **Achtung:** Es ist darauf zu achten, dass bei der Art der Eichkurvenauswertung im Method-setup-Bildschirm *Berechnungen 2. Order (quadratisch)* eingegeben wird.

Luftblasen in den Elektroden stören das Potential der Elektroden und sollten durch leichtes Klopfen der Elektroden entfernt werden.

Vorbereitung der Elektroden:

1. Neue Silberelektroden müssen vor Gebrauch vom Silberoxid an den Innenwänden des Silberrohres befreit werden. Hierzu wird die Vorbereitungslösung 1 (KCN-Lösung) ca. 10 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau).
2. Anschliessend muss das Silberrohr mit AgCl beschichtet werden. Hierzu wird Vorbereitungslösung 2 (FeCl₃) ca. 30 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau). Diese Aktivierung muss immer dann wiederholt werden, wenn die Kontrollproben mehr als 5 % vom Sollwert abweichen.

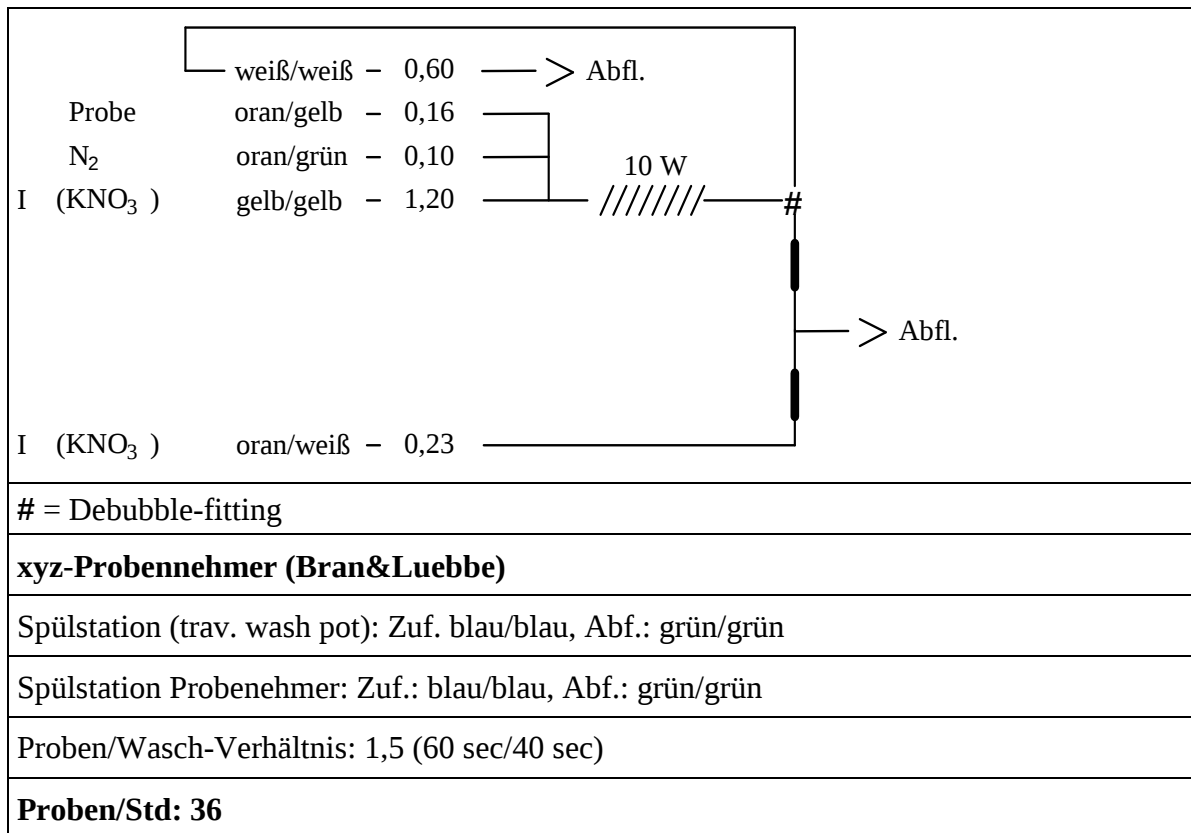
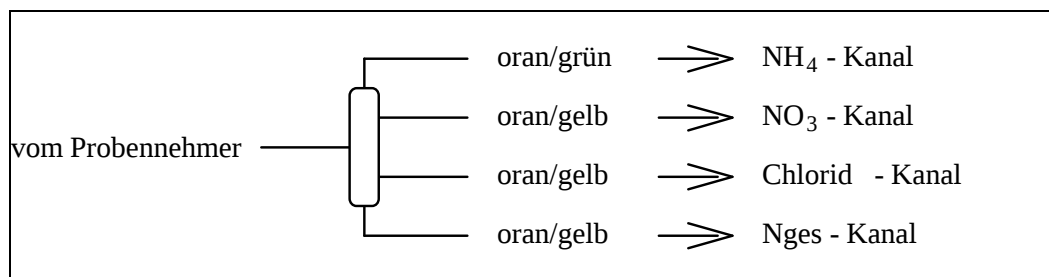
Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Basislinienkontrolle	QBL1.1	Basislinienkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,01 Ext.)
Driftkontrolle	QDK1.1	Driftkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,02 Ext.)
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Quadratische Anpassung der Eichkurve; Bestimmtheitsmass $\geq 0,9998$
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.1	s. Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	KSK1 (1 mg/l), KSK2 (6 mg/l), KSK3 (14 mg/l), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Die Cl-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TRAACSED (siehe Kurzanleitung TRAACSDV2.2) zu bearbeiten.

Aufbau der Reaktionseinheit zur CI-Bestimmung:**Kopplung mit NH₄- und NO₃- und Nges-Messung:**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.1	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.06.1999

CHLORID

Cl

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(0,25)	15

geeignet für:

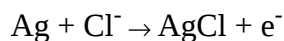
Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	Clges1.1
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 15682
HFA	D13.2.4.2
HFA-Code	D;22;4;1;4;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Chloridkonzentration wird potentiometrisch mit einer Ag/AgCl-Messelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Hierzu wird die chloridhaltige Lösung mit einem Ionenpuffer (KNO₃-Lösung) gemischt und durch ein mit Silberchlorid beschichtetes Silberrohr (Ag/AgCl-Elektrode) geleitet. Das Potential dieser Elektrode ist abhängig von der Chloridkonzentration in der Probe.



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Kl}{a_{\text{Cl}^-}}$$

R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur in Kelvin, F = Faraday-Konstante

Kl = Löslichkeitsprodukt von AgCl, a_{Cl⁻} = Aktivität von Chlorid

Da durch die Referenzelektrode KNO₃-Lösung mit konstanter Chloridkonzentration geleitet wird, ist das Potential dieser Elektrode konstant und die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode direkt proportional zur Chloridkonzentration der Probe.

Störungen:

Reduzierende Bedingungen in den Proben können in Verbindung mit einer nicht genau definierbaren Matrix das Potential der Elektroden stören. Dies äussert sich in einer gestörten Peakform (zu steiler, spitzer Anstieg) und damit in Mehrbefunden bei der auf die störende Probe folgenden Probe.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Cont.-Flow-Flußdiagramm Kurzanleitung SKALAR1.1 Kurzanleitung SKALAR-DV1.1	Anal. Chem. 335, 1989, S. 931-937 Anal. Chimica Acta 136, 1982, S. 61-67 Barrow G.M., 1977: Phys. Chemie, Teil III, 3. Aufl.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.1	2

Cl

Durch Wiederholung der Messung dieser Probe lässt sich ein richtiges Ergebnis erzielen.
 Stark oxidierende Bedingungen in den Proben stören das Potential der Elektroden. Dies äussert sich in einem Absinken der Basislinie unter den Nullpunkt, bzw. in Minderbefunden. Durch Verwendung von Lösung II statt Lösung I lassen sich die Minderbefunde unter 10 % senken.
 Sulfid, Cyanid, Bromid und Jodid stören das Potential der Elektroden. Bei Vorkommen von Sulfid müssen zunächst durch Zugabe von H_2O_2 oxidierende Bedingungen in der Probe hergestellt werden. Bei Cyanid, Bromid oder Jodid muss die Kaliumnitratlösung durch die Lösung III ersetzt werden.

Analysengeräte und Zubehör:

4-Kanal-Continuous-Flow-System SAN PLUS mit automatischem Probennehmer SA1070, online-Dilutor, automatischen Spülventilen und Systemkontroller, Fa. Skalar
 Silberelektroden: Innendurchmesser 1,6 mm, Wandstärke 0,2 mm und Länge 12 mm.

Chemikalien:

Brij-35 (25%)
 KNO_3 p.a.
 Salpetersäure konz. (65 %): HNO_3
 $NaCl$ p.a.
 $KBrO_3$ p.a. (Lösung II)
 Ascorbinsäure p.a.
 KCN p.a.
 $FeCl_3$ p.a.
 Salzsäure (25%) HCl

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

1 N HNO_3 : 71,4 ml 65% ige HNO_3 mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 $NaCl$ -Lösung I (10 g/l Cl-): 16,5 g $NaCl$ mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 $NaCl$ -Lösung II (100mg/l Cl-): 10 ml $NaCl$ -Lösung I mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 30 % ige Brij 35-Lösung
 1 N HCl : 12,5 ml 25 %ige HCl mit H_2O demin. auf 100 ml auffüllen.

2. Reagenzlösungen:

I (KNO_3): 50 g KNO_3 in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml $NaCl$ -Lösung II zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen (200µg Cl-)/l, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 II (Asc./ KNO_3): 50 g KNO_3 und 10 mg Ascorbinsäure in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml $NaCl$ -Lösung (200µg Cl-)/l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 III ($KBrO_3$): 7,2 g $KBrO_3$ in ca. 800 ml H_2O demin. lösen 38 ml 1N HNO_3 -Lösung und 2 ml $NaCl$ -Lösung (200µg Cl-)/l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.1	3

3. Lösungen zur Vorbereitung der Elektroden:

- 1N KCN-Lösung: 1,63 g KCN mit H₂O demin auf 25 ml auffüllen.
- FeCl₃-Lösung: 5 g FeCl₃ in 80 ml H₂O demin. lösen und 20 ml 1N HCl zugeben.

Cl

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

Reagenz:	Haltbarkeit		Bemerkungen
	offen (am Gerät)	geschlossen (im Kühlschrank)	
I	/	beliebig	/
II	/	beliebig	/
Vorbereitungslösg. 1	/	beliebig	Achtung! sehr giftig!!
Vorbereitungslösg. 2	/	2 Jahre	/

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cl: Titrisol-Ampulle in 1 l-Kolben geben und mit H₂O auf 1 l auffüllen.
=> 1 g Cl/l

Haltbarkeit:

Geschlossen im Kühlschrank: ein halbes Jahr.

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Serie frisch, mindestens jedoch nach einer Woche neu angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Einzelbestimmung:

<u>Standardreihe</u>	
S8:	15 mg/l Cl
S7:	13 mg/l Cl
S6:	11 mg/l Cl
S5:	9 g/l Cl
S4:	7 g/l Cl
S3:	5 g/l Cl
S2:	3 g/l Cl
S1:	1 g/l Cl
S0:	0 mg/l Cl

Mehrelementbestimmung:

NH ₄ -N [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	ges-N [mg/l]	Cl [mg/l]
7	7	14	15
6	6	12	13
5	5	10	11
4	4	8	9
3	3	6	7
2	2	4	5
1	1	2	3
0.5	0.5	1	1
0	0	0	0

<u>Kontrollstandard</u>	
KSK1:	1 mg/l Cl
KSK5:	4 mg/l Cl
KSK6:	14 mg/l Cl
KINT:	9 mg/l Cl

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.1	4

Cl

Die Eichung des Gerätes für die Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR1.1 beschrieben.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR1.1 beschrieben.

Achtung: Es ist darauf zu achten, dass bei der Art der Eichkurvenauswertung im Method-setup-Bildschirm *Berechnungen 2. Order (quadratisch)* eingegeben wird.

Luftblasen in den Elektroden stören das Potential der Elektroden und sollten durch leichtes Klopfen der Elektroden entfernt werden

Vorbereitung der Elektroden:

1. Neue Silberelektroden müssen vor Gebrauch vom Silberoxid an den Innenwänden des Silberrohres befreit werden. Hierzu wird die Vorbereitungslösung 1 (KCN-Lösung) ca. 10 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau)
2. Anschließend muss das Silberrohr mit AgCl beschichtet werden. Hierzu wird Vorbereitungslösung 2 (FeCl₃) ca. 30 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau). Diese Aktivierung muss immer dann wiederholt werden, wenn die Kontrollproben mehr als 5 % vom Sollwert abweichen.

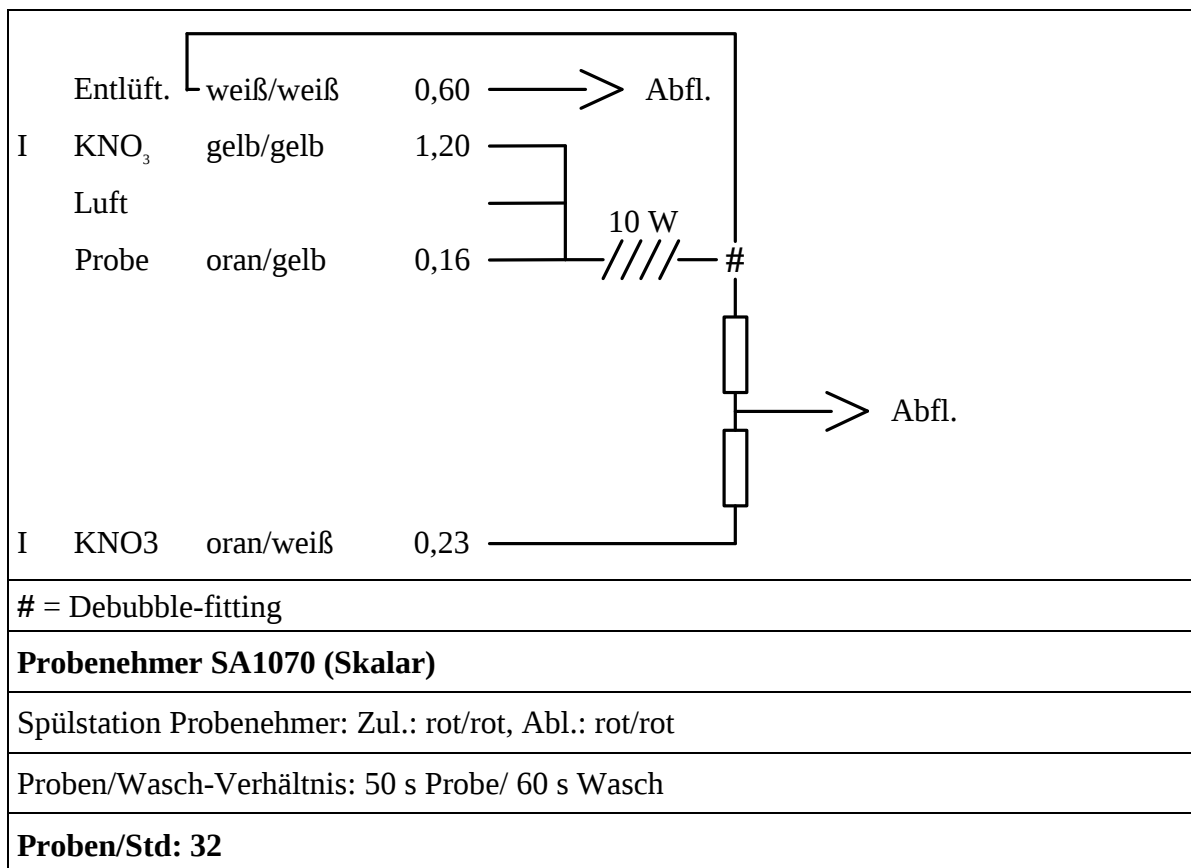
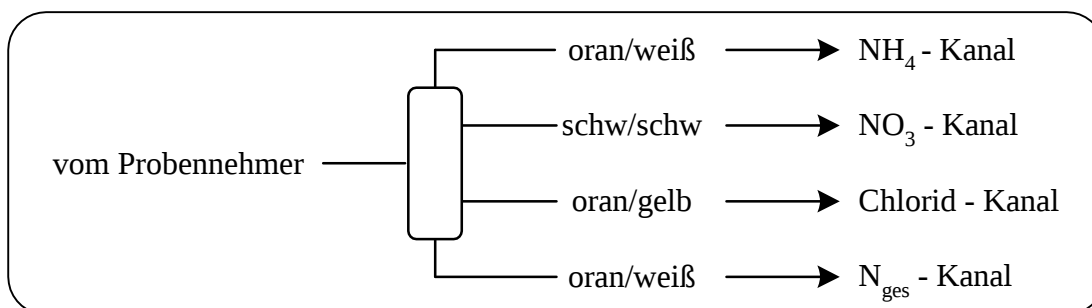
Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Basislinienkontrolle	QBL1.1	Basislinienkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,01 Ext.)
Driftkontrolle	QDK1.1	Driftkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,02 Ext.)
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Quadratische Anpassung der Eichkurve
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	KSK1 (1 mg/l), KSK5 (4 mg/l), KSK6 (14 mg/l), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Auswertung/Datendokumentation:

Die Cl-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm TRAACSED (siehe Kurzanleitung TRAACSDV2.2) zu bearbeiten.

Aufbau der Reaktionseinheit zur Cl-Bestimmung:**Kopplung mit NH₄- und NO₃- und Nges-Messung:**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.2	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.12.1999

CHLORID

Cl

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1	0,112	0,369	15

geeignet für:

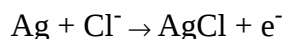
Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	Clges1.1
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 15682
HFA	D13.2.4.2
HFA-Code	D;22;4;1;4;-1;1

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Chloridkonzentration wird potentiometrisch mit einer Ag/AgCl-Messelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Hierzu wird die chloridhaltige Lösung mit einem Ionenpuffer (KNO₃-Lösung) gemischt und durch ein mit Silberchlorid beschichtetes Silberrohr (Ag/AgCl-Elektrode) geleitet. Das Potential dieser Elektrode ist abhängig von der Chloridkonzentration in der Probe.



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Kl}{a_{\text{Cl}^-}}$$

R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur in Kelvin, F = Faraday-Konstante

Kl = Löslichkeitsprodukt von AgCl, a_{Cl} = Aktivität von Chlorid

Da durch die Referenzelektrode KNO₃-Lösung mit konstanter Chloridkonzentration geleitet wird, ist das Potential dieser Elektrode konstant und die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode direkt proportional zur Chloridkonzentration der Probe.

Störungen:

Reduzierende Bedingungen in den Proben können in Verbindung mit einer nicht genau definierbaren Matrix das Potential der Elektroden stören. Dies äußert sich in einer gestörten Peakform (zu steiler spitzer Anstieg) und damit in Mehrbefunden bei der auf die störende Probe folgenden Probe.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Cont.-Flow-Flußdiagramm Kurzanleitung SKALAR1.2 + 1.3	Anal. Chem. 335, 1989, S. 931-937 Anal. Chimica Acta 136, 1982, S. 61-67 Barrow G.M., 1977: Phys. Chemie, Teil III, 3. Aufl.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.2	2

Cl

Durch Wiederholung der Messung dieser Probe lässt sich ein richtiges Ergebnis erzielen. Stark oxidierende Bedingungen in den Proben stören das Potential der Elektroden. Dies äußert sich in einem Absinken der Basislinie unter den Nullpunkt, bzw. in Minderbefunden. Durch Verwendung von Lösung II statt Lösung I lassen sich die Minderbefunde unter 10 % senken. Sulfid, Cyanid, Bromid und Jodid stören das Potential der Elektroden. Bei Vorkommen von Sulfid müssen zunächst durch Zugabe von H_2O_2 oxidierende Bedingungen in der Probe hergestellt werden. Bei Cyanid, Bromid oder Jodid muss die Kaliumnitratlösung durch die Lösung III ersetzt werden.

Analysengeräte und Zubehör:

4-Kanal-Continuous-Flow-System SAN PLUS mit automatischem Probennehmer SA1070, online-Dilutor, automatischen Spülventilen und Systemkontroller, Fa. Skalar
Silberelektroden: Innendurchmesser 1,6 mm, Wandstärke 0,2 mm und Länge 12 mm.

Chemikalien:

Brij-35 (25%)
 KNO_3 p.a.
 Salpetersäure konz. (65 %): HNO_3
 NaCl p.a.
 KBrO_3 p.a. (Lösung II)
 Ascorbinsäure p.a.
 KCN p.a.
 FeCl_3 p.a.
 Salzsäure (25%) HCl

Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen:

1 N HNO_3 : 71,4 ml 65% ige HNO_3 mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 NaCl -Lösung I (10 g/l Cl^-): 16,5 g NaCl mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 NaCl -Lösung II (100mg/l Cl^-): 10 ml NaCl -Lösung I mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen.
 30 % ige Brij 35-Lösung
 1 N HCl : 12,5 ml 25 %ige HCl mit H_2O demin. auf 100 ml auffüllen.

2. Reagenzlösungen:

I (KNO_3): 50 g KNO_3 in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml NaCl -Lösung II zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen (200 μg Cl^- /l), 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 II (Asc./ KNO_3): 50 g KNO_3 und 10 mg Ascorbinsäure in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 3 ml 1N HNO_3 und 2 ml NaCl -Lösung (200 μg Cl^- /l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.
 III (KBrO_3): 7,2 g KBrO_3 in ca. 800 ml H_2O demin. lösen, 38 ml 1N HNO_3 -Lösung und 2 ml NaCl -Lösung (200 μg Cl^- /l) zusetzen, mit H_2O demin. auf 1 l auffüllen, 1 ml Brij 35-Lösung zusetzen.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.2	3

Cl

3. Lösungen zur Vorbereitung der Elektroden:

1. 1N KCN-Lösung: 1,63 g KCN mit H₂O demin. auf 25 ml auffüllen.
2. FeCl₃-Lösung: 5 g FeCl₃ in 80 ml H₂O demin. lösen und 20 ml 1N HCl zugeben.

Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

Reagenz:	Haltbarkeit		Bemerkungen
	offen (am Gerät)	geschlossen (im Kühlschrank)	
I	/	beliebig	/
II	/	beliebig	/
Vorbereitungslösg. 1	/	beliebig	Achtung! sehr giftig!!
Vorbereitungslösg. 2	/	2 Jahre	/

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

Cl: Titrisol-Ampulle in 1 l-Kolben geben und mit H₂O auf 1 l auffüllen.
=> 1 g Cl/l

Haltbarkeit:

Geschlossen im Kühlschrank: ein halbes Jahr.

Die Standards aus den Stammlösungen sollten für jede Serie frisch, mindestens jedoch nach einer Woche neu angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.

Einzelbestimmung:

<u>Standardreihe</u>	
S8:	15 mg/l Cl
S7:	13 mg/l Cl
S6:	11 mg/l Cl
S5:	9 g/l Cl
S4:	7 g/l Cl
S3:	5 g/l Cl
S2:	3 g/l Cl
S1:	1 g/l Cl
S0:	0 mg/l Cl

Mehrelementbestimmung:

NH ₄ -N [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	Cl [mg/l]
7	7	15
6	6	13
5	5	11
4	4	9
3	3	7
2	2	5
1	1	3
0.5	0.5	1
0	0	0

<u>Kontrollstandard</u>	
KSK1:	1.0 mg/l Cl
KSK2:	6.0 mg/l Cl
KSK3:	14.0 mg/l Cl

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	CICICFE3.2	4

Cl

Die Eichung des Gerätes für die Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR 1.2 + 1.3 beschrieben.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung SKALAR1.2 + 1.3 beschrieben.

Achtung: Es ist darauf zu achten, dass bei der Art der Eichkurvenauswertung im Method-setup-Bildschirm *Berechnungen 2. Order (quadratisch)* eingegeben wird.

Luftblasen in den Elektroden stören das Potential der Elektroden und sollten durch leichtes Klopfen der Elektroden entfernt werden.

Vorbereitung der Elektroden:

1. Neue Silberelektroden müssen vor Gebrauch vom Silberoxid an den Innenwänden des Silberrohres befreit werden. Hierzu wird die Vorbereitungslösung 1 (KCN-Lösung) ca 10 min. im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau).
2. Anschliessend muss das Silberrohr mit AgCl beschichtet werden. Hierzu wird Vorbereitungslösung 2 (FeCl₃) ca. 30 min im Kreislauf gepumpt (Pumpschlauch grau/grau). Diese Aktivierung muss immer dann wiederholt werden, wenn die Kontrollproben mehr als 5 % vom Sollwert abweichen.

Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

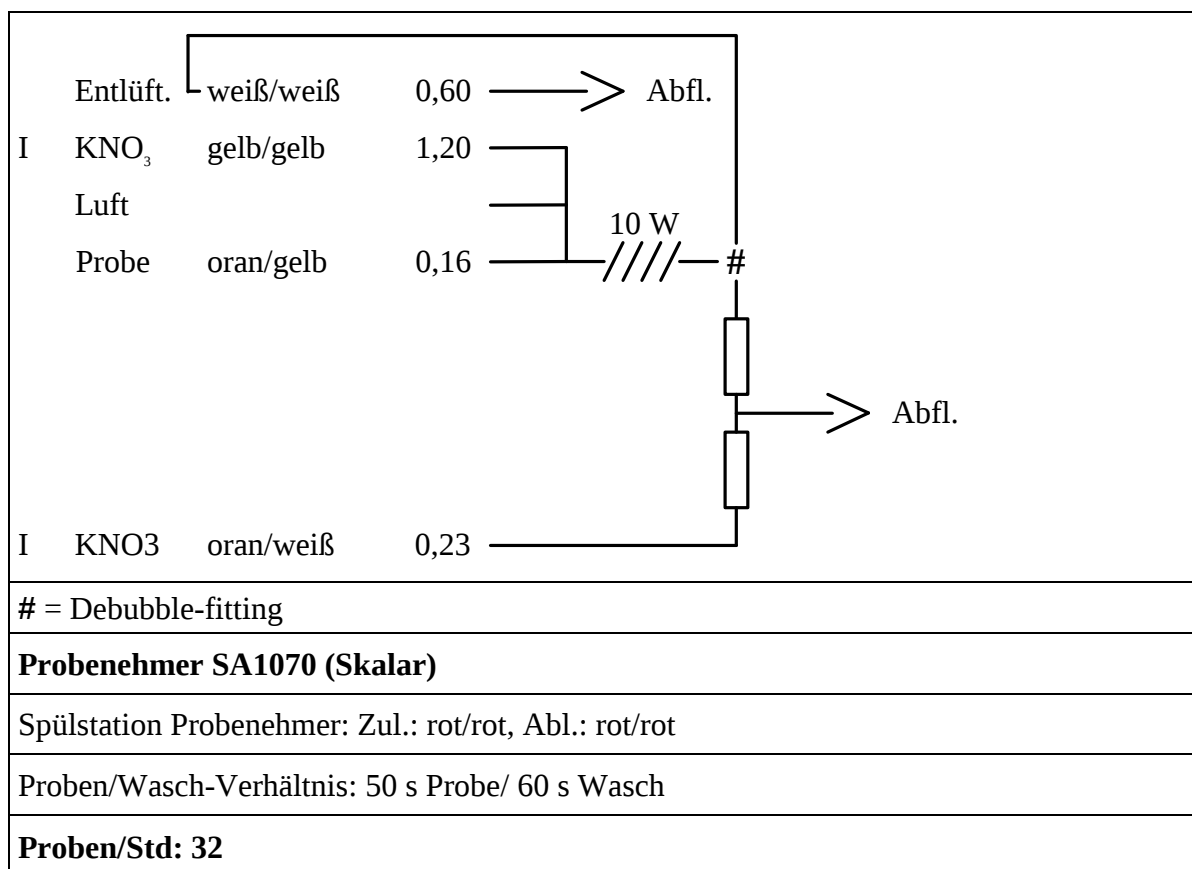
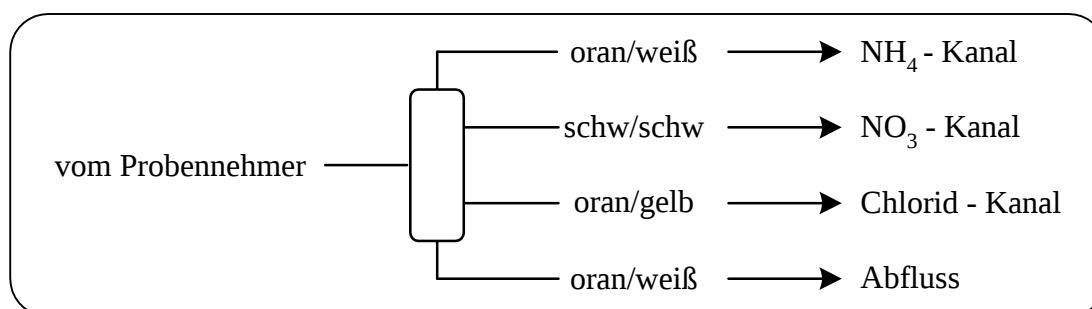
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Basislinienkontrolle	QBL1.1	Basislinienkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,01 Ext.)
Driftkontrolle	QDK1.1	Driftkontrollproben nach der Eichung und alle 15 Proben (erlaubte Abweichung +/- 0,02 Ext.)
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Quadratische Anpassung der Eichkurve
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	KSK1 (1.0 mg/l), KSK2 (6.0 mg/l), KSK3 (14.0 mg/l), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cl	Cl	SKALAR	ClClCFE3.2	5

Auswertung/Datendokumentation:

Die Cl-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaps zu bearbeiten.

Cl

Aufbau der Reaktionseinheit zur Cl-Bestimmung:**Cl**Kopplung mit NH₄- und NO₃- und Nges-Messung:

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Cl	Cl	IC	CICLIC2.1	-	1

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 15.12.2007

CHLORID

Cl

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,001	0,004	15,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1
HFA	D13.2.4.1
HFA-Code	D;7;1;4;1;-1;2

Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Anionen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Anionen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine Natriumcarbonat/Hydrogencarbonatlösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein sogenannter Suppressor zwischengeschaltet, der durch Austausch der Na-Ionen gegen Protonen das stark leitende Natriumhydrogencarbonat in die wenig dissoziierte Kohlensäure, und die Natriumsalze der zu bestimmenden Anionen in deren stark leitende Mineralsäuren umwandelt. Diese stark leitenden Mineralsäuren der zu bestimmenden Anionen werden sehr empfindlich in einer Leitfähigkeitsmesszelle detektiert. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Anions geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (= quadratisch) und den niedrigen Messbereich (= linear) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Anionensäule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten Sammelanhang S17.1: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC2.1	Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991 Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Cl	Cl	IC	ClIC2.1	-	2

Cl

Analysengeräte und Zubehör:

2-Kanal-IC-Anlage Fa. Metrohm, bestehend aus:

2 IC-Pumpen 818

2 Leitfähigkeitsdetektoren 819

IC-Separation-Center 820 mit Säulenofen und Suppressor

IC-Liquid-Handling-Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5

b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

Chemikalien:

Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3

Natriumcarbonat, Na_2CO_3

Schwefelsäure, H_2SO_4 konz.

Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 l-Messkolben werden 0,678 g Na_2CO_3 , sowie 0,168 g Na_2HCO_3 eingewogen und mit H_2O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: 1 Liter H_2O demin. reinst werden mit 3 ml H_2SO_4 konz. versetzt.

Eichung/Standards:

Stammlösungen:

1 g/l Cl: 1 g/l Chlorid als Natriumchlorid $\Rightarrow$ 1 g/l Cl

Stammlösung I: Je 1 ml SO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , und PO_4^- -Stammlösung und je 0,5 ml Cl- und F-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H_2O demin auf 100 ml aufgefüllt.

$\Rightarrow$ 0,01 g/l SO_4 , NO_3 , NO_2 , PO_4 , und 0,005 g/l Cl, F

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Cl	Cl	IC	CICIIIC2.1	-	3

Haltbarkeit:

Die Stammlösung I ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

Cl

<u>Kontrollstandards</u>	
K1IC:	2,0 mg/l Cl
K2IC:	0,1 mg/l Cl

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.1) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung I, und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.1 beschrieben.

Qualitätskontrolle:

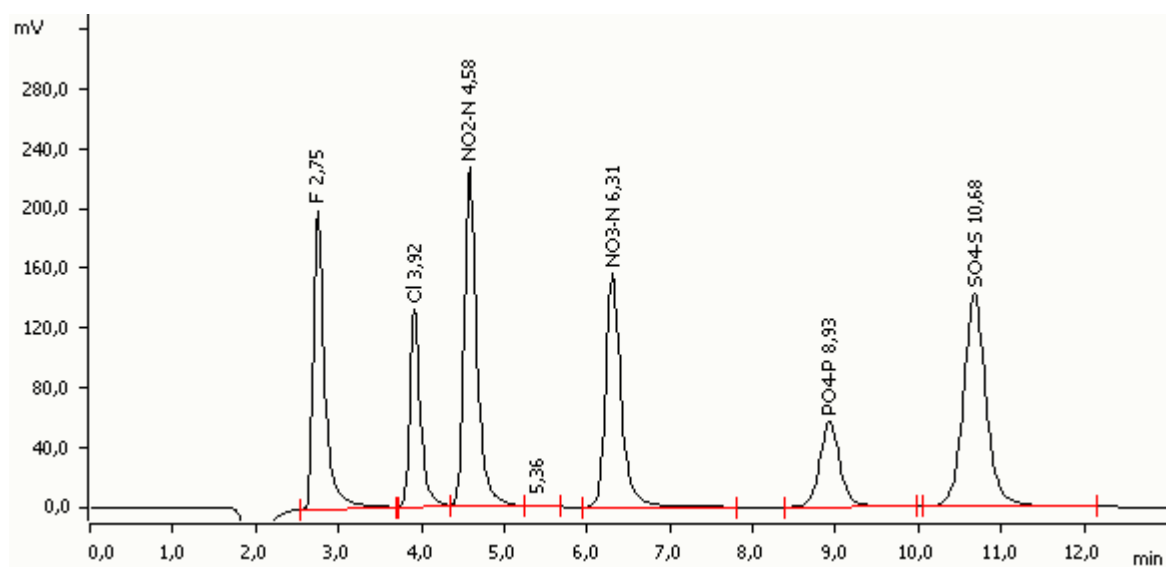
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l Cl), K2IC (0,1 mg/l Cl), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC)
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %.

Auswertung/Datendokumentation:

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Chlorid-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten:**Cl**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC