

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

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

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

**von**

**Nils König und Heike Fortmann**

**Göttingen 2020**



## **Inhaltsübersicht Band 84-86:**

### **Band 84:**

Probenvorbereitungsmethoden, Untersuchungsmethoden und  
Gerätekurzanleitungen

### **Band 85:**

**Elementbestimmungsmethoden A-L**

### **Band 86:**

Elementbestimmungsmethoden M-Z und Sammelanhänge

## **Inhalt Band 85:**

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



## Vorwort

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. Erst im Jahr 2009 erschien daher die 2. Ergänzung (Bände 75-78) mit den Methodenbeschreibungen aus den Jahren 1999 bis 2008 und im Jahr 2012 die 3. Ergänzung (Bände 79-81) mit den Methodenbeschreibungen bis zum Jahr 2011.

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

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

und nicht zuletzt über Methoden- und damit Datenvergleichbarkeit anregen. Verbesserungs- und Korrektur-Vorschläge nehmen wir dankbar entgegen.

Nils König

Heike Fortmann

Abteilung Umweltkontrolle, Sachgebiet Umweltanalytik  
Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt

## Danksagung

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

Folgende Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter haben sich um die Weiterentwicklung, Verbesserung und Dokumentation von Methoden sowie deren Tests und Einführung in die Routine verdient gemacht: Frau **Clarissa Cassar**, Frau **Claudia Günther**, Frau **Sandra Gries**, Frau **Heike Koopmann**, Herr **Michael Krinninger**, Herr **Karl-Ludwig Lüter**, Frau **Loan Mai**, Frau **Barbara Seewald**, Frau **Susanne Weinrich** und Frau **Ellen Wolff**.

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

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

## Allgemeiner Aufbau der Probenvorbereitungsmethoden

Der Text aller Lagerungs- und Probenvorbereitungsmethoden ist gleich aufgebaut.

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

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

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

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

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung. Eventuell genannte **Gerätekurzanleitungen** finden sich im Band 84, Reihe B.

Auf der 2. und den folgenden Seiten der Methodenbeschreibung ist die **Durchführung** der Methode ausführlich beschrieben. Bei einigen Methoden wird hier auf die jeweilige Gerätekurzanleitung verwiesen. Gibt es keine eigene Gerätekurzanleitung für das zu benutzende Gerät, so findet man die Angaben zur Gerätebedienung im Abschnitt Durchführung. Besonders wichtige Durchführungshinweise sind mit "**Achtung**" hervorgehoben. Zum Schluss finden sich manchmal **Hinweise** zur **Gerätewartung**.

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

## Allgemeiner Aufbau der Untersuchungsmethoden

Der Text aller Untersuchungsmethoden ist gleich aufgebaut.

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

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

Da für jede Untersuchungsmethode die Proben auf eine ganz bestimmte Weise vorbereitet und gelagert werden müssen, werden in einer **Tabelle** diejenigen **Lagerungs- und Probenvorbereitungsmethoden** aufgelistet, mit

denen die Proben vorbehandelt sein dürfen, um die beschriebene Untersuchungsmethode anwenden zu können. (So müssen z.B. Pflanzenproben, an denen Schwermetall-Gehalte bestimmt werden sollen, mit metallabriebfreien Mühlen gemahlen worden sein.)

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

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

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** zur Methode angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung. Eventuell genannte **Gerätekurzanleitungen** finden sich im Band 84, Reihe B.

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

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

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

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

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

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

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

Der letzte Abschnitt **Auswertung/Datendokumentation** beschreibt, welche Daten oder Messergebnisse wo und wie festzuhalten sind. Werden die Daten mit Hilfe irgendwelcher Formeln verrechnet, so ist auch der genaue Berechnungsweg beschrieben.

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

### **Allgemeiner Aufbau der Qualitätskontrollmethoden**

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

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

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** zur Methode angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung.

### **Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden**

Der Text aller Elementbestimmungsmethoden ist gleich aufgebaut.

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

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

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

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

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

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** zur Methode angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung und die **Sammelanhänge** im **Band 86** hinter den Methodenbeschreibungen. Die **Kurzanleitungen** sind im **Band 84** 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 Detailangaben 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 Tabellen sind die **verwendeten Abkürzungen** für Analysengeräte (Tabelle 1), für die Untersuchungsverfahren (Tabelle 2), für die Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren (Tabelle 3) und die Qualitätskontrollen (Tabelle 4) aufgelistet.

Tabelle 1: verwendete Abkürzungen für Analysengeräte

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

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

Tabelle 2: Abkürzungen für Untersuchungsmethoden

<b>Abkürzung</b>	<b>Untersuchungsverfahren</b>
ANULL	ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Flüssige Proben)
ATNULL	ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Festproben)
ATNULLCO3	ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Festproben) mit CO <sub>3</sub>
AKNULL	Korngrößenbestimmung
APNULL	pF-Kurven
AKE	effektive Austauschkapazitäts-Bestimmung
AKEG	Europäische Methode zur Austauschkapazitätsbestimmung
AKH	Austauschkapazitätsbestimmung an Humusproben
AKKA H/S	Austauschkapazität nach Kappen-Adrian
AKT	totale (potentielle) Austauschkapazitäts-Bestimmung
BGW	Blattgewicht
BNK	Basen-Neutralisierungs-Kapazitäts-Bestimmung
Clges	Gesamt-Chlor-Bestimmung
CNMIK(F)	C- und N-Bestimmung der mikrobiellen Biomasse
CO2ATM	CO <sub>2</sub> -Atmung
CO3ges	Carbonat-Bestimmung
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
EXTCIT	Zitronensäure-Extrakt
EXTEDTA	EDTA-Extrakt
EXTOX	Oxalat-Extrakt
FBA	Feinbodenanteil-Bestimmung
GBL	Gleichgewichts-Bodenlösung
GBLALKP	Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion in der GBL
Nmin	Bestimmung der mineralischen Stickstoff-Fraktion
NGW	Nadelgewicht
KOMPAL	Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion
OAKW	offener Aufschluss mit Königswasser
OAKWEG	Europäische Variante des offenen Aufschlusses mit Königswasser

PHH2O	pH-Bestimmung in wässriger Suspension
PHKCl	pH-Bestimmung in KCl-Suspension
PHCaCl2	pH-Bestimmung in CaCl <sub>2</sub> -Suspension
PMIK(F)	P-Bestimmung der mikrobiellen Biomasse
TRD	Trockenraumdichte-Bestimmung
TRDF	Trockenrohdichte des Feinbodens
TRDFBA	Trockenrohdichte und Feinbodenanteil (BDF-Flächen)
WGH	Wassergehalts-Bestimmung

Tabelle 3: Abkürzungen für Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren

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

Tabelle 4: Abkürzungen für Qualitätskontrollen

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

WG	Wassergehalt-Prüfung
WM	Wiederholungsmessungen
WP	Wiederholungsproben

**Hinweis:**

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

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

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

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

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

**Boden:**

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

pHKCI1.1	Boden	01.01.1989	31.03.1991
pHKCI1.2	Boden	01.04.1991	31.01.1995
pHKCI1.3	Boden	01.02.1995	09.12.2000
pHKCI3.1	Boden	01.01.2000	09.12.2000
pHKCI4.1	Boden	01.01.2000	09.12.2000
pHKCI5.1	Boden	10.12.2000	
pHKCI6.1	Boden	01.12.2004	
<b>PMIK1.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2018</b>	
<b>PMIKF1.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2018</b>	
<b>PMIKS1.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2018</b>	
TRD1.1	Boden	01.01.1989	
TRDF2.1	Boden	01.06.2009	
TRDFBA1.1	Boden	01.06.2006	
WGH1.1	Boden	01.01.1989	
WGH2.1	Boden	01.01.1989	

### Humus:

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

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

#### **Pflanze:**

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

#### **Wasser:**

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

**Liste der alten und der zwischen dem 1.1.2012 und dem 31.12.19 neu hinzugekommenen Qualitätskontrollmethoden**  
**(neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)**

**Matrix Festproben:**

<b>Qualitätskontrolle</b>	<b>Probenart</b>	<b>Eingeführt Datum</b>	<b>Beendet Datum</b>
QBC1.1	Festproben	01.02.2000	
QBW1.1	Festproben	01.01.1989	01.01.2001
QBW1.2	Festproben	01.01.2001	
QMA1.1	Festproben	01.01.1989	
QEK1.1	Festproben	01.01.1989	01.01.2005
QEK1.2	Festproben	01.01.2005	
QPH1.1	Festproben	01.01.2000	
QStM1.1	Festproben	01.01.1989	01.01.2001
QStM1.2	Festproben	01.01.2001	
QWG1.1	Festproben	01.10.1990	
QWP1.1	Festproben	01.01.1989	01.02.1996
QWP1.2	Festproben	01.02.1996	

**Matrix Lösungen:**

<b>Qualitätskontrolle</b>	<b>Probenart</b>	<b>Eingeführt Datum</b>	<b>Beendet Datum</b>
QALK1.1	Lösungen	01.01.2000	
QBL1.1	Lösungen	01.01.1989	
QBL2.1	Lösungen	01.01.2000	
QCB1.1	Lösungen	01.02.2000	
QDK1.1	Lösungen	01.01.1989	
QDK2.1	Lösungen	01.01.2000	
QMM1.1	Lösungen	01.01.1989	
QEK1.1	Lösungen	01.01.1989	01.01.1999
QEK1.2	Lösungen	01.01.1999	
QIB1.1	Lösungen	01.10.1990	01.06.2004
QIB1.2	Lösungen	01.06.2004	
QIB2.1	Lösungen	01.01.2005	
QIB3.1	Lösungen	01.07.2007	
QIBEU1.1	Lösungen	01.01.2004	
QKSt1.1	Lösungen	01.01.1989	
QKStNit1.1	Lösungen	01.01.1989	
QLFEU1.1	Lösungen	01.01.2004	
QNaCIV1.1	Lösungen	01.01.2005	
QNB1.1	Lösungen	01.03.1995	01.02.2000
QNB1.2	Lösungen	01.02.2000	
QNPk1.1	Lösungen	01.01.1989	
QStM1.1	Lösungen	01.01.2001	
QVK1.1	Lösungen	01.01.1989	
QWM1.1	Lösungen	01.01.1989	01.02.1996
QWM1.2	Lösungen	01.06.1996	

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

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

As	AsAsgesICP2.2	01.11.1998	31.12.2006
As	AsAsgesICP3.1	01.11.1998	01.08.2008
As	AsAsgesICP8.1	10.03.2003	31.12.2005
As	AsAsgesICP15.1	01.10.2006	
Ba	BaBagesICP1.1	01.04.1992	01.11.1998
Ba	BaBagesICP1.2	01.11.1998	01.03.2004
Ba	BaBagesICP2.1	01.11.1998	31.12.2004
Ba	BaBagesICP8.1	01.01.2004	31.12.2004
Ba	BaBagesICP8.2	01.05.2005	31.12.2006
Ba	BaBagesICP10.1	01.01.2004	30.09.2014
Ba	BaBagesICP16.1	01.02.2007	01.05.2019
Ba	BaBagesICP19.1	01.10.2009	31.12.2019
<b>Ba</b>	<b>BaBagesICP19.2</b>	<b>01.01.2019</b>	
Ba	<b>BaBagesICP21.1</b>	<b>01.06.2014</b>	
Ba	<b>BaBagesICP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
C	CCanorgTOC1.1	01.01.1989	01.10.1997
C	CCanorgTOC2.1	01.10.1991	01.04.1994
C	CCanorgTOC2.2	01.04.1994	15.11.1997
C	CCanorgTOC2.3	01.06.1997	30.09.1999
C	CCanorgTOC3.1	01.01.1999	01.03.2008
C	CCanorgTOC3.2	15.12.2007	
<b>C</b>	<b>CCanorgTOC5.1</b>	<b>01.10.2017</b>	
C	CCO2GC1.1	01.06.1996	31.07.2001
<b>C</b>	<b>CCO2GC2.1</b>	<b>01.06.2015</b>	
C	CCO3C1.1	01.12.2006	01.05.2016
<b>C</b>	<b>CCO3C2.1</b>	<b>01.01.2016</b>	
<b>C</b>	<b>CCO3C3.1</b>	<b>01.01.2016</b>	
<b>C</b>	<b>CCO3C4.1</b>	<b>01.12.2016</b>	
C	CCO3CNS1.1	20.08.2004	01.07.2014
C	CCO3DRU1.1	01.01.2004	31.12.2004
C	CCO3SCH1.1	01.01.1993	01.08.2007
C	CCO3SCH1.2	01.01.1997	01.06.2003
C	CCgesCNS1.1	01.01.1989	01.10.1995
C	CCgesCNS1.2	01.10.1995	01.03.1996
C	CCgesCNS2.1	01.02.1996	01.09.1996
C	CCgesCNS2.2	01.10.1997	30.06.2005
C	CCgesCNS3.1	01.10.1997	31.12.2004
C	CCgesCNS4.1	01.11.2001	01.04.2005
C	CCgesCNS5.1	20.08.2004	01.03.2008
C	CCgesCNS5.2	25.10.2010	
C	CCgesTOC1.1	01.01.1989	30.12.2011
C	CCgesTOC2.1	01.10.1991	01.07.1993
C	CCgesTOC2.2	01.04.1994	01.02.1997
C	CCgesTOC2.3	01.06.1997	01.10.1999
C	CCgesTOC3.1	01.01.1999	03.05.2000
C	CCgesTOC3.2	01.11.1999	28.02.2008
C	CCgesTOC3.3	15.12.2007	
C	CCgesTOC4.1	28.08.2008	
<b>C</b>	<b>CCgesTOC5.1</b>	<b>01.10.2017</b>	

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

Cd	CdCdgesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Cd	CdCdgesICP2.2	01.11.1998	20.11.2000
Cd	CdCdgesICP2.3	01.07.2000	01.04.2006
Cd	CdCdgesICP3.1	01.11.1998	20.11.2000
Cd	CdCdgesICP3.2	01.07.2000	31.12.2004
Cd	CdCdgesICP4.1	01.01.2001	31.12.2005
Cd	CdCdgesICP8.1	10.03.2003	31.12.2006
Cd	CdCdgesICP14.1	01.09.2006	
Cd	CdCdgesICP15.1	01.10.2006	
Cd	CdCdgesICP16.1	01.02.2007	31.12.2018
Cd	CdCdgesICP17.1	01.10.2006	01.04.2008
Cd	CdCdgesICP19.1	01.10.2009	01.09.2018
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP24.1</b>	<b>01.07.2016</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICPMS1.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICPMS2.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICPMS4.1</b>	<b>01.06.2019</b>	
Cl	CICICFC1.1	01.01.1989	01.07.1991
Cl	CICICFC1.2	01.03.1991	01.07.1993
Cl	CICICFC1.3	01.03.1994	01.08.1994
Cl	CICICFC1.4	01.02.1995	01.04.1996
Cl	CICICFC1.5	15.05.1996	01.09.1996
Cl	CICICFE1.1	15.05.1996	01.08.1998
Cl	CICICFE2.1	01.07.1997	30.09.1999
Cl	CICICFE2.2	01.12.1999	31.12.1999
Cl	CICICFE3.1	01.06.1999	01.10.1999
Cl	CICICFE3.2	01.12.1999	15.01.2012
Cl	CICIIC1.1	01.08.1992	01.08.1995
Cl	CICIIC2.1	15.12.2007	01.02.2010
Cl	CICIIC2.2	01.08.2009	31.12.2014
<b>Cl</b>	<b>CICIIC2.3</b>	<b>01.06.2014</b>	
<b>Cl</b>	<b>CICIIC3.1</b>	<b>20.12.2015</b>	
Co	CoCogesAAS1.1	01.11.1996	31.12.1996
Co	CoCogesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1998
Co	CoCogesAAS2.2	01.01.1996	01.09.1999
Co	CoCogesAAS3.1	01.01.1989	01.09.1993
Co	CoCogesAAS4.1	01.07.1994	01.11.1997
Co	CoCogesAAS4.2	01.11.1996	15.10.1998
Co	CoCogesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Co	CoCogesICP2.2	01.11.1998	01.12.2000
Co	CoCogesICP2.3	01.07.2000	01.10.2006
Co	CoCogesICP3.1	01.11.1998	01.12.2000
Co	CoCogesICP3.2	01.07.2000	31.12.2004
Co	CoCogesICP4.1	01.01.2001	01.01.2006
Co	CoCogesICP8.1	10.03.2003	31.12.2006
Co	CoCogesICP14.1	01.09.2006	
Co	CoCogesICP15.1	01.10.2006	
Co	CoCogesICP16.1	01.02.2007	01.05.2019
Co	CoCogesICP17.1	01.10.2006	01.06.2011

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

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

H	HH+PHM3.1	01.03.1996	01.01.2000
H	HH+PHM4.1	01.01.2000	01.09.2011
H	HH+PHM5.1	01.01.2000	01.04.2010
H	HH+PHM6.1	01.06.2006	31.12.2013
H	HH+PHM7.1	01.06.2006	31.01.2019
<b>H</b>	<b>HH+PHM8.1</b>	<b>01.03.2013</b>	
<b>H</b>	<b>HH+PHM10.1</b>	<b>01.03.2019</b>	
H	HH+TIT1.1	01.05.1989	31.08.1993
HA	HAHKTIT2.1	01.04.2011	
<b>Hg</b>	<b>HgHggesAFS1.1</b>	<b>01.08.2018</b>	
<b>Hg</b>	<b>HgHggesICPMS1.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Hg</b>	<b>HgHggesICPMS3.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Hg</b>	<b>HgHggesICPMS4.1</b>	<b>01.01.2019</b>	
K	KKgesAAS1.1	01.01.1989	31.03.2002
K	KKgesAAS2.1	01.01.1989	01.08.2001
K	KKgesAAS6.1	01.11.2001	31.03.2003
K	KKgesAAS7.1	15.11.2001	01.03.2005
K	KKgesAAS7.2	01.03.2003	01.03.2004
K	KKgesIC2.1	15.12.2007	
<b>K</b>	<b>KKgesIC2.2</b>	<b>15.07.2012</b>	<b>31.12.2013</b>
<b>K</b>	<b>KKgesIC3.1</b>	<b>20.12.2015</b>	
K	KKgesICP1.1	01.10.1990	01.07.1993
K	KKgesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
K	KKgesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
K	KKgesICP2.1	01.01.1997	01.07.1998
K	KKgesICP3.1	01.08.1997	01.06.1999
K	KKgesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2003
K	KKgesICP4.1	01.04.1998	01.11.1998
K	KKgesICP4.2	01.11.1998	01.06.2001
K	KKgesICP5.1	01.07.2000	31.12.2004
K	KKgesICP7.1	15.02.2003	31.12.2005
K	KKgesICP7.2	01.03.2006	01.02.2012
K	KKgesICP7.3	01.03.2008	31.12.2013
K	KKgesICP8.1	10.03.2003	01.07.2005
K	KKgesICP8.2	01.05.2005	31.12.2006
K	KKgesICP10.1	01.01.2004	30.04.2014
K	KKgesICP13.1	01.03.2004	01.07.2014
K	KKgesICP15.1	01.10.2006	
K	KKgesICP16.1	01.02.2007	01.05.2019
K	KKgesICP19.1	01.10.2009	01.08.2019
<b>K</b>	<b>KKgesICP19.2</b>		
<b>K</b>	<b>KKgesICP20.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesICP21.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>K</b>	<b>KKgesICP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
LF	LFLFCFC1.1	01.03.2000	31.12.2003
LF	LFLFLFM1.1	01.01.1989	31.05.1997
LF	LFLFLFM1.2	01.06.1997	01.03.2018
<b>LF</b>	<b>LFLFLFM1.3</b>	<b>01.01.2018</b>	
LF	LFLFLFM2.1	01.06.2006	31.12.2017

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

Mn	MnMngeslCP5.2	01.07.2000	01.08.2000
Mn	MnMngeslCP7.1	15.02.2003	31.12.2005
Mn	MnMngeslCP7.2	01.03.2006	15.01.2012
Mn	MnMngeslCP7.3	01.03.2008	31.12.2013
Mn	MnMngeslCP8.1	10.03.2003	01.07.2005
Mn	MnMngeslCP8.2	01.05.2005	31.12.2006
Mn	MnMngeslCP10.1	01.01.2004	30.04.2014
Mn	MnMngeslCP15.1	01.10.2006	
Mn	MnMngeslCP16.1	01.02.2007	01.05.2019
Mn	MnMngeslCP19.1	01.10.2009	01.08.2019
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP19.2</b>	<b>01.01.2019</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP20.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP21.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>Mn</b>	<b>MnMngeslCP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
N	NNH4CFC1.1	01.01.1989	01.07.1991
N	NNH4CFC1.2	01.03.1991	01.07.1993
N	NNH4CFC1.3	01.12.1993	01.12.1994
N	NNH4CFC1.4	01.11.1994	31.12.2004
N	NNH4CFC2.1	01.02.1995	31.08.1995
N	NNH4CFC3.1	01.07.1997	01.12.1999
N	NNH4CFC3.2	01.12.1999	01.01.2000
N	NNH4CFC4.1	01.06.1999	01.10.1999
N	NNH4CFC4.2	01.12.1999	01.03.2007
N	NNH4CFC4.3	15.01.2006	15.03.2007
N	NNH4CFC5.1	01.11.2004	31.10.2006
N	NNH4CFC6.1	01.03.2007	01.02.2012
N	NNH4CFC7.1	01.03.2007	01.04.2007
N	NNH4IC1.1	01.08.1992	01.12.1993
N	NNH4IC2.1	15.12.2007	
<b>N</b>	<b>NNH4IC2.2</b>	<b>15.07.2012</b>	<b>31.12.2013</b>
<b>N</b>	<b>NNH4IC3.1</b>	<b>20.12.2015</b>	
N	NNO2+3CFC1.1	01.01.1989	01.05.1994
N	NNO2+3CFC2.1	01.10.1989	01.07.1991
N	NNO2+3CFC2.2	01.03.1991	01.07.1993
N	NNO2+3CFC2.3	01.11.1994	01.07.1995
N	NNO2+3CFC2.4	01.09.1995	30.11.2004
N	NNO2+3CFC3.1	01.02.1995	01.08.1995
N	NNO2+3CFC3.2	01.09.1995	01.09.1995
N	NNO2+3CFC4.1	01.07.1997	30.09.1999
N	NNO2+3CFC4.2	01.12.1999	01.01.2000
N	NNO2+3CFC5.1	01.06.1999	30.10.1999
N	NNO2+3CFC5.2	01.12.1999	01.03.2007
N	NNO2+3CFC5.3	15.01.2006	31.12.2007
N	NNO2+3CFC5.4	01.03.2007	01.02.2011
N	NNO2+3CFC6.1	01.11.2004	31.10.2006
N	NNO2+3CFC6.2	01.03.2007	01.04.2007
N	NNO2+3CFC7.1	01.03.2010	01.02.2012
N	NNO2IC2.1	01.01.2008	01.05.2009
N	NNO2IC2.2	01.08.2009	31.12.2014

<b>N</b>	<b>NNO2IC2.3</b>	<b>01.06.2014</b>	
<b>N</b>	<b>NNO2IC3.1</b>	<b>20.12.2015</b>	
N	NNO3IC1.1	01.08.1992	31.12.1998
N	NNO3IC2.1	15.12.2007	01.02.2010
N	NNO3IC2.2	01.08.2009	31.12.2014
<b>N</b>	<b>NNO3IC2.3</b>	<b>01.06.2014</b>	
<b>N</b>	<b>NNO3IC3.1</b>	<b>20.12.2015</b>	
N	NNgesCFC1.1	01.01.1989	01.02.1994
N	NNgesCFC1.2	01.12.1994	31.03.1995
N	NNgesCFC2.1	01.02.1995	01.09.1995
N	NNgesCFC3.1	01.04.1996	01.11.1997
N	NNgesCFC4.1	01.07.1997	01.09.1999
N	NNgesCFC4.2	01.12.1999	31.12.2003
N	NNgesCFC5.1	01.06.1999	01.11.1999
N	NNgesCNS1.1	01.01.1989	01.10.1995
N	NNgesCNS1.2	01.10.1995	01.03.1996
N	NNgesCNS2.1	01.02.1996	31.01.1998
N	NNgesCNS2.2	01.10.1997	30.06.2005
N	NNgesCNS3.1	01.09.1997	31.12.2004
N	NNgesCNS4.1	01.11.2001	01.04.2005
N	NNgesCNS5.1	20.08.2004	25.10.2010
N	NNgesCNS5.2	25.10.2010	
N	NNgesTOC1.1	01.11.1999	01.11.1999
N	NNgesTOC2.1	01.12.1999	31.12.2011
N	NNgesTOC2.2	15.12.2007	
N	NNgesTOC3.1	28.08.2008	
<b>N</b>	<b>NNgesTOC5.1</b>	<b>01.10.2017</b>	
<b>N</b>	<b>NNgesTOC7.1</b>	<b>15.04.2017</b>	
Na	NaNagesAAS1.1	01.01.1989	31.03.2002
Na	NaNagesAAS2.1	01.01.1989	01.08.2001
Na	NaNagesAAS6.1	01.11.2001	31.03.2003
Na	NaNagesAAS7.1	15.11.2001	01.10.2005
Na	NaNagesAAS7.2	01.03.2003	01.10.2005
Na	NaNagesIC2.1	15.12.2007	
<b>Na</b>	<b>NaNagesIC2.2</b>	<b>15.07.2012</b>	<b>01.09.2013</b>
<b>Na</b>	<b>NaNagesIC3.1</b>	<b>20.12.2015</b>	
Na	NaNagesICP1.1	01.10.1990	01.07.1993
Na	NaNagesICP1.2	01.05.1994	01.11.1998
Na	NaNagesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Na	NaNagesICP2.1	01.01.1997	01.07.1998
Na	NaNagesICP3.1	01.08.1997	01.06.1999
Na	NaNagesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2003
Na	NaNagesICP4.2	01.11.1998	01.06.2001
Na	NaNagesICP5.1	01.07.2000	01.01.2005
Na	NaNagesICP7.1	15.02.2003	01.01.2006
Na	NaNagesICP7.2	01.03.2006	01.02.2012
Na	NaNagesICP7.3	01.03.2008	01.01.2014
Na	NaNagesICP8.1	10.03.2003	01.07.2005
Na	NaNagesICP8.2	01.05.2005	31.12.2006

Na	NaNagesICP10.1	01.01.2004	30.04.2014
Na	NaNagesICP13.1	01.03.2004	01.07.2014
Na	NaNagesICP15.1	01.10.2006	
Na	NaNagesICP16.1	01.02.2007	01.05.2019
Na	NaNagesICP19.1	01.10.2009	01.08.2019
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP19.2</b>	<b>01.01.2019</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP20.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP21.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
Ni	NiNigesAAS1.1	01.11.1996	31.12.1996
Ni	NiNigesAAS2.1	01.01.1993	01.10.1995
Ni	NiNigesAAS2.2	01.11.1996	01.09.1999
Ni	NiNigesAAS3.1	01.01.1989	01.09.1993
Ni	NiNigesAAS4.1	01.07.1994	31.10.1997
Ni	NiNigesAAS4.2	01.11.1996	01.11.1998
Ni	NiNigesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Ni	NiNigesICP2.2	01.11.1998	31.12.2006
Ni	NiNigesICP3.1	01.11.1998	30.11.2000
Ni	NiNigesICP3.2	01.07.2000	31.12.2004
Ni	NiNigesICP4.1	01.01.2001	31.12.2005
Ni	NiNigesICP8.1	10.03.2003	31.12.2006
Ni	NiNigesICP14.1	01.09.2006	
Ni	NiNigesICP15.1	01.10.2006	
Ni	NiNigesICP16.1	01.02.2007	01.05.2019
Ni	NiNigesICP17.1	01.10.2006	01.06.2011
Ni	NiNigesICP19.1	01.10.2009	01.09.2019
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP24.1</b>	<b>01.07.2016</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICPMS1.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICPMS2.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICPMS4.1</b>	<b>01.06.2019</b>	
P	PPgeslCP1.1	01.10.1990	31.12..1992
P	PPgeslCP1.2	01.05.1994	01.11.1998
P	PPgeslCP1.3	01.08.1998	31.12.2002
P	PPgeslCP2.1	01.01.1997	01.11.1998
P	PPgeslCP2.2	01.11.1998	01.02.1999
P	PPgeslCP3.1	01.11.1998	01.12.1999
P	PPgeslCP7.1	15.02.2003	01.01.2006
P	PPgeslCP7.2	01.03.2006	01.02.2012
P	PPgeslCP7.3	01.03.2008	01.04.2014
P	PPgeslCP8.1	10.03.2003	01.07.2005
P	PPgeslCP8.2	01.05.2005	31.12.2006
P	PPgeslCP9.1	01.09.2003	31.12.2012
P	PPgeslCP15.1	01.10.2006	
P	PPgeslCP16.1	01.02.2007	01.05.2019
P	PPgeslCP19.1	01.10.2009	01.08.2019
<b>P</b>	<b>PPgeslCP19.2</b>	<b>01.01.2019</b>	
<b>P</b>	<b>PPgeslCP20.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>P</b>	<b>PPgeslCP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	

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

S	SSgeslCP10.1	01.01.2004	31.12.2005
S	SSgeslCP10.2	01.03.2006	01.02.2012
S	SSgeslCP10.3	01.03.2008	01.04.2014
S	SSgeslCP11.1	01.01.2004	01.07.2005
S	SSgeslCP11.2	01.05.2005	31.12.2006
S	SSgeslCP12.1	01.01.2004	01.01.2012
S	SSgeslCP15.1	01.10.2006	
S	SSgeslCP16.1	01.02.2007	01.05.2019
S	SSgeslCP19.1	01.10.2009	01.08.2019
<b>S</b>	<b>SSgeslCP19.2</b>	<b>01.01.2019</b>	
<b>S</b>	<b>SSgeslCP20.1</b>	<b>01.05.2014</b>	
<b>S</b>	<b>SSgeslCP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
S	SSO4CFC1.1	01.01.1989	01.07.1993
S	SSO4CFC1.2	01.03.1991	01.09.1998
S	SSO4IC1.1	01.08.1992	01.08.1995
S	SSO4IC2.1	15.12.2007	01.02.2010
S	SSO4IC2.2	01.08.2009	31.12.2014
<b>S</b>	<b>SSO4IC2.3</b>	<b>01.06.2014</b>	
<b>S</b>	<b>SSO4IC3.1</b>	<b>20.12.2015</b>	
SA	SASKTIT2.1	01.04.2011	
Si	SiSiO2WG1.1	01.01.1989	
Si	SiSigesAAS1.1	01.01.1989	01.12.1992
Si	SiSigeslCP1.1	01.01.1990	01.06.1993
Si	SiSigeslCP1.2	01.05.1994	01.06.1996
Si	SiSigeslCP1.3	01.08.1998	01.03.2002
Ti	TiTigeslCP1.1	01.11.1998	01.11.1999
Ti	TiTigeslCP2.1	01.11.1998	30.06.2000
Ti	TiTigeslCP2.2	01.07.2000	30.04.2007
Ti	TiTigeslCP8.1	01.05.2005	31.12.2006
Ti	TiTigeslCP15.1	01.10.2006	01.11.2006
Ti	TiTigeslCP16.1	01.02.2007	01.05.2019
Ti	TiTigeslCP19.1	01.10.2009	31.12.2019
<b>Ti</b>	<b>TiTigeslCP19.2</b>	<b>01.01.2019</b>	
<b>Ti</b>	<b>TiTigeslCP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
Zn	ZnZngesAAS1.1	01.01.1989	01.08.1996
Zn	ZnZngesAAS1.2	01.11.1996	01.12.1996
Zn	ZnZngesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1998
Zn	ZnZngesAAS2.2	01.11.1996	01.09.1999
Zn	ZnZngeslCP1.1	01.10.1990	01.10.2007
Zn	ZnZngeslCP1.2	01.05.1994	01.11.1998
Zn	ZnZngeslCP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Zn	ZnZngeslCP2.2	01.11.1998	01.12.2000
Zn	ZnZngeslCP2.3	01.07.2000	31.12.2006
Zn	ZnZngeslCP3.1	01.11.1998	01.08.2000
Zn	ZnZngeslCP3.2	01.07.2000	31.12.2004
Zn	ZnZngeslCP4.1	01.01.2001	31.12.2005
Zn	ZnZngeslCP8.1	10.03.2003	31.12.2006
Zn	ZnZngeslCP14.1	01.09.2006	
Zn	ZnZngeslCP15.1	01.10.2006	

Zn	ZnZngesICP16.1	01.02.2007	01.05.2019
Zn	ZnZngesICP17.1	01.10.2006	01.06.2011
Zn	ZnZngesICP19.1	01.10.2009	01.09.2019
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP22.1</b>	<b>01.08.2014</b>	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP24.1</b>	<b>01.07.2016</b>	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICPMS1.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICPMS2.1</b>	<b>01.11.2018</b>	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICPMS4.1</b>	<b>01.06.2019</b>	

## **Elementbestimmungsmethoden von A bis L**



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

**Al**

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2019

**A L U M I N I U M**

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

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

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

**Störungen:**

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung  Kurzanleitung ICP6.1	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)	AlAlgesICP19.2	2

**Al**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
 Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle  
 PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)  
 Rechner mit Software QTEGRA  
 5000 ml Varipette, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA  
 Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard  
 Dilutor der Fa. Hamilton

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
 Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Al	Alges	ICP(sim)	AlAlgesICP19.2	3

**Al**

ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 50 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 200 µg/l Pb und Zn, 2 mg/l Mn, Na, S und Ti, 5 mg/l Fe, K und Mg, 10 mg/l P, 20 mg/l Ca und 200 mg/l Al.

Standardlösung KW 2: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 2,5 ml des 10 g/l Al enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 500 µg/l Pb und Zn, 1 mg/l Ti, 2 mg/l Ba und Mg, 8 mg/l P, 10 mg/l Fe, Mn und Na, 50 mg/l Ca und K und 100 mg/l Al.

Standardlösung KW 3: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,0125 ml des 10 g/l Al enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 200 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 1000 µg/l Pb und Zn, 0,5 mg/l Al und Ca, 1 mg/l Mn, 5 mg/l Ti, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K und Mg, 200 mg/l Fe.

Standardlösung KW 4: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1,25 ml des 10 g/l Al enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 400 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 2000 µg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na und P, 5 mg/l S, 10 mg/l Ca und Ti, 20 mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 100 mg/l, Ca.

Standardlösung KW 5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,25 ml des 10 g/l Al enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

### **Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

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

**Al**

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

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

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

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

### **Durchführung:**

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

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

**Al**

**Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %.

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>	
<b>Al</b>	<b>Alges</b>	<b>ICP(sim)</b>	<b>AlAlgesICP19.2</b>	<b>6</b>	<b>Al</b>

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

Al

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

**A L U M I N I U M**

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

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

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

**Störungen:**

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

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

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

Al

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Rechner mit Software iTeva  
 Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 5 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

Al

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

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

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> (30 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

### Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt. Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 180 µl HNO<sub>3</sub> konz. pro 6 ml Probe versetzt.

**Achtung:** Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03. Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

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

**Al**

### Qualitätskontrolle:

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

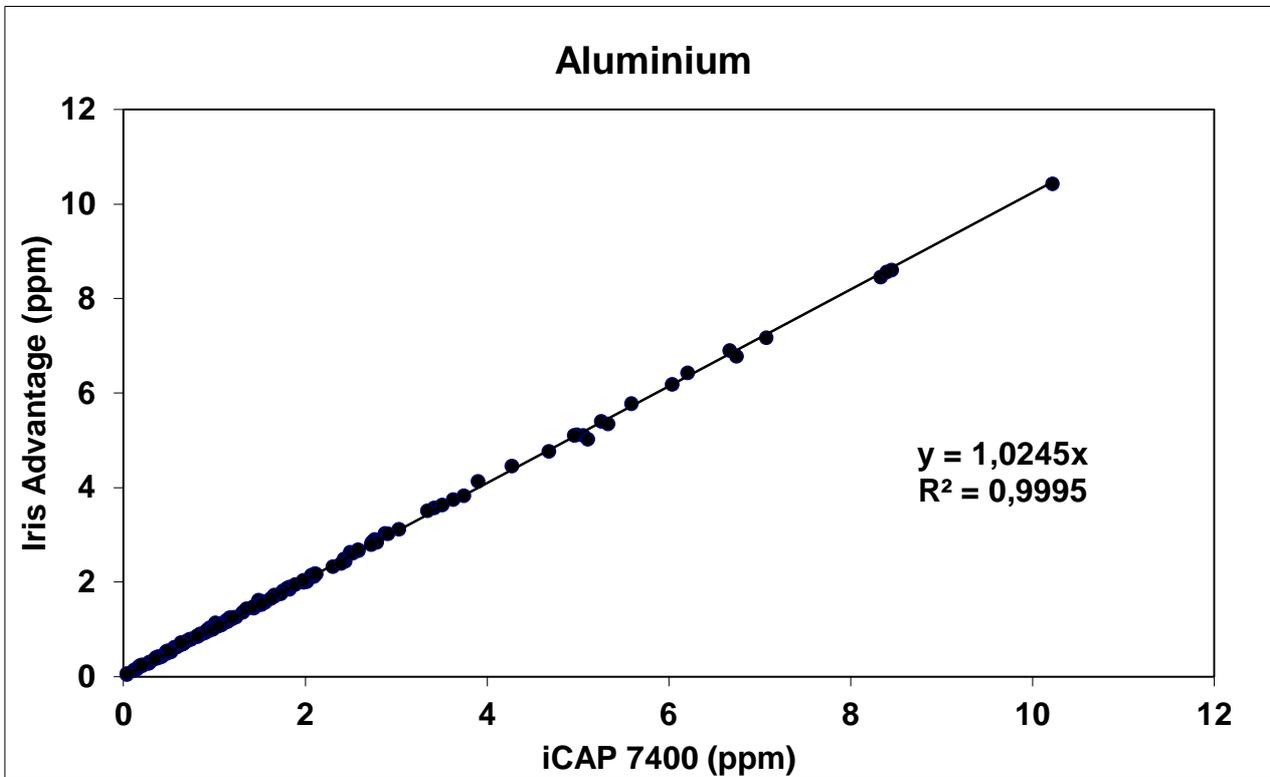
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Al-Bilanz	QAIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz 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 % Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte Abweichung 10 % Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte Abweichung 10 %

### Auswertung/Datendokumentation:

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

### Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

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



Anhang Nr. 

1
---

 für 

Al	Alges	ICP(sim)	AlAlgesICP20.1
----	-------	----------	----------------

Al

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

Al

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

**A L U M I N I U M**

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

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

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

**Störungen:**

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

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

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

Al

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

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

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

keine

### Lösungen:

keine

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

Al

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

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

### **Durchführung:**

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

AKEG-Perkolate werden mit 180 µl 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolutionslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. auf 100 ml).

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

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

**Al**

### **Qualitätskontrolle:**

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

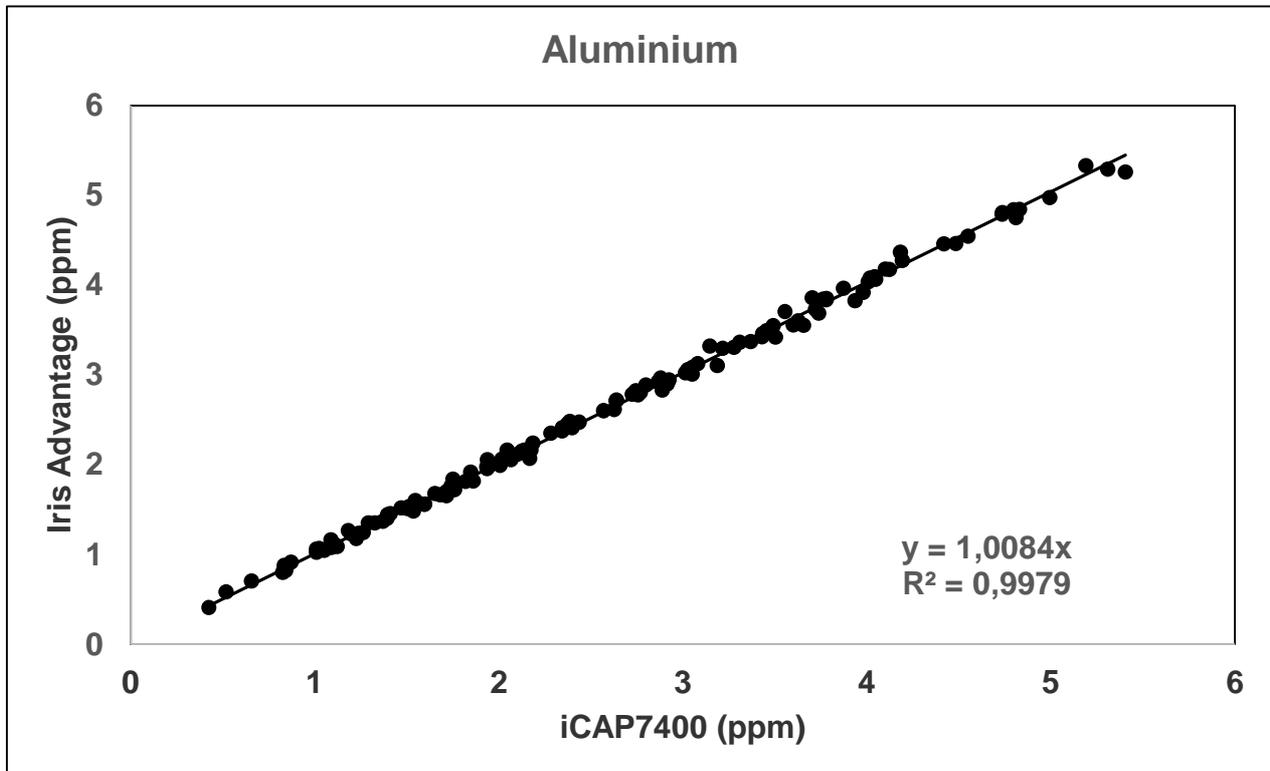
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K5; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards Harste30-50, BZE-THUESolling0-10, Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte Abweichung 10 % - 15 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

### Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400

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



Anhang Nr.

1

für

AI

Alges

ICP(sim)

AIAlgesICP21.1

AI

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

Al

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

**A L U M I N I U M**

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

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

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

**Störungen:**

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

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

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

Al

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

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

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

Al

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

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

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

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

**Al**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

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

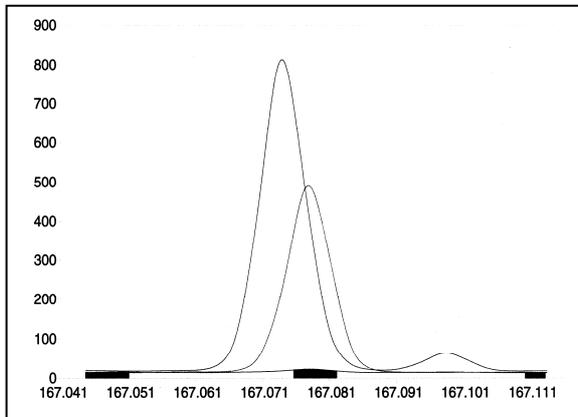
### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Linienstörungen und ihre Korrektur:**

---

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



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

Anhang Nr. 

1
---

 für 

AI	Alges	ICP(sim)	AIAlgesICP22.1
----	-------	----------	----------------

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

Al

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2015

**A L U M I N I U M**

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

geeignet für:

Boden	EXTOX1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

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

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

**Störungen:**

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

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

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

Al

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Rechner mit Software iTeva  
 Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und  
 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Ammoniumoxalat:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 Oxalsäure:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung  
 Spülsäure: 30 ml 65 %  $\text{HNO}_3$  p.a. werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Al	Alges	ICP(sim)	AlAlgesICP23.1	3

Al

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

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

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 20 ml der für die Perkolation verwendeten Oxalat-Lösung in 100 ml Glaskolben gegeben, mit 3 ml 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und anschließend mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

### Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S27.1 zusammengestellt. Alle Proben werden vor dem Messen 1:5 verdünnt und mit 180 µl HNO<sub>3</sub> p.a pro 6 ml verdünnter Probe versetzt.

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

**Al**

**Qualitätskontrolle:**

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

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

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2013

## 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: 82;-3;-3;-3; Elementbestimmungsmethode: D;10;2;2;9;6;3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die  $H^+$ -Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

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

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

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 TIT5.1	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	ALK37TIT3.1	-	2

Alk

### Störungen:

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

### Analysengeräte und Zubehör:

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

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

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

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

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

### Chemikalien:

Eichpufferlösungen

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

Kontrollpufferlösungen

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

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (p.a.)

### Lösungen:

I 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

II 0.05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 ml von Lösung II mit H<sub>2</sub>O demin. auf 100 ml auffüllen

### Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

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

#### Mehrelementbestimmung:

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

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

### Durchführung:

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

### Qualitätskontrolle:

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5
Bilanz NFV	QIB2.1	s. Methodenbeschreibung
Bilanz NFV mit ALK	QIBEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und am Ende der Messungen, erlaubte Abweichung +/- 0,02 s.o., bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0,02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen, bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

## Methodenparameter Titrator

---

### Methodenparameter:

Methode:	Alkalinität		
Min. Bürettengeschw.:	1%	Max. Bürettengeschw.:	10,0%
Maximalvolumen:	15 ml		keine Vordosierung
Richtung:	Absteigend		Autoskalierung
Anzahl EPs:	4	Ergebniseinheit:	ml
Probemenge in:	Volumen	Ergebnis als:	Sum.
Endpunkt 1:	4,50 pH	Proportionalbande 1:	1,000 pH
Wartezeit 1:	10 Sekunden		
Endpunkt 2:	4,30 pH	Proportionalbande 2:	0,500 pH
Wartezeit 2:	5 Sekunden		
Endpunkt 3:	4,00 pH	Proportionalbande 3:	0,500 pH
Wartezeit 3:	5 Sekunden		
Endpunkt 4:	3,70 pH	Proportionalbande 4:	0,5000 pH
Wartezeit 4:	5 Sekunden		
Faktor 1:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 1:	pH 4,50	Ergebniseinheit 1:	ml
Faktor 2:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 2:	pH 4,30	Ergebniseinheit 2:	ml
Faktor 3:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 3:	pH 4,00	Ergebniseinheit 3:	ml
Faktor 4:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 4:	pH 3,70	Ergebniseinheit 4:	ml
<u>Titrant</u>	Salzsäure	Letzte Standardisierung:	16.4.2018
Konzentration:	0,0100 mol/l	Benutzer:	Supervisor
		Methode:	(Manuell eingegeben)
<u>Elektrode</u>	LL Aquatrode plus Pt1000	letzte Kalibrierung:	16.4.2018
Temperatur:	25 °C	Benutzer:	Supervisor
Nullpunkt:	7,00 +/- 0,25	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		

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2013

## ALKALINITÄT PH 4.0

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

ALK1.1	(20 µmol/l)		
--------	-------------	--	--

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die  $H^+$ -Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

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

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

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 TIT5.1	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	ALK40TIT3.1	-	2

Alk

### Störungen:

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

### Analysengeräte und Zubehör:

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

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

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

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

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

### Chemikalien:

Eichpufferlösungen

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

Kontrollpufferlösungen

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

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (p.a.)

### Lösungen:

I 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

II 0.05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 ml von Lösung II mit H<sub>2</sub>O demin. auf 100 ml auffüllen

### Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

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

#### Mehrelementbestimmung:

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

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

### Durchführung:

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

### Qualitätskontrolle:

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5
Bilanz NFV	QIB2.1	s. Methodenbeschreibung
Bilanz NFV mit ALK	QIBEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und am Ende der Messungen, erlaubte Abweichung +/- 0,02 s.o., bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0,02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen, bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

## Methodenparameter Titrator

---

### Methodenparameter:

Methode:	Alkalinität		
Min. Bürettengeschw.:	1%	Max. Bürettengeschw.:	10,0%
Maximalvolumen:	15 ml		keine Vordosierung
Richtung:	Absteigend		Autoskalierung
Anzahl EPs:	4	Ergebniseinheit:	ml
Probemenge in:	Volumen	Ergebnis als:	Sum.
Endpunkt 1:	4,50 pH	Proportionalbande 1:	1,000 pH
Wartezeit 1:	10 Sekunden		
Endpunkt 2:	4,30 pH	Proportionalbande 2:	0,500 pH
Wartezeit 2:	5 Sekunden		
Endpunkt 3:	4,00 pH	Proportionalbande 3:	0,500 pH
Wartezeit 3:	5 Sekunden		
Endpunkt 4:	3,70 pH	Proportionalbande 4:	0,5000 pH
Wartezeit 4:	5 Sekunden		
Faktor 1:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 1:	pH 4,50	Ergebniseinheit 1:	ml
Faktor 2:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 2:	pH 4,30	Ergebniseinheit 2:	ml
Faktor 3:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 3:	pH 4,00	Ergebniseinheit 3:	ml
Faktor 4:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 4:	pH 3,70	Ergebniseinheit 4:	ml
<u>Titrant</u>	Salzsäure	Letzte Standardisierung:	16.4.2018
Konzentration:	0,0100 mol/l	Benutzer:	Supervisor
		Methode:	(Manuell eingegeben)
<u>Elektrode</u>	LL Aquatrode plus Pt1000	letzte Kalibrierung:	16.4.2018
Temperatur:	25 °C	Benutzer:	Supervisor
Nullpunkt:	7,00 +/- 0,25	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		

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2013

## ALKALINITÄT PH 4.3

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

ALK1.1	(20 µmol/l)		
--------	-------------	--	--

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die  $H^+$ -Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

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

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

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 TIT5.1	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	ALK43TIT3.1	-	2

Alk

### Störungen:

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

### Analysengeräte und Zubehör:

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

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

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

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

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

### Chemikalien:

Eichpufferlösungen

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

Kontrollpufferlösungen

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

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (p.a.)

### Lösungen:

I 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

II 0.05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 ml von Lösung II mit H<sub>2</sub>O demin. auf 100 ml auffüllen

### Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

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

#### Mehrelementbestimmung:

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

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

### Durchführung:

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

### Qualitätskontrolle:

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5
Bilanz NFV	QIB2.1	s. Methodenbeschreibung
Bilanz NFV mit ALK	QIBEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und am Ende der Messungen, erlaubte Abweichung +/- 0,02 s.o., bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0,02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen, bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung/Datendokumentation:

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

## Methodenparameter Titrator

---

### Methodenparameter:

Methode:	Alkalinität		
Min. Bürettengeschw.:	1%	Max. Bürettengeschw.:	10,0%
Maximalvolumen:	15 ml		keine Vordosierung
Richtung:	Absteigend		Autoskalierung
Anzahl EPs:	4	Ergebniseinheit:	ml
Probemenge in:	Volumen	Ergebnis als:	Sum.
Endpunkt 1:	4,50 pH	Proportionalbande 1:	1,000 pH
Wartezeit 1:	10 Sekunden		
Endpunkt 2:	4,30 pH	Proportionalbande 2:	0,500 pH
Wartezeit 2:	5 Sekunden		
Endpunkt 3:	4,00 pH	Proportionalbande 3:	0,500 pH
Wartezeit 3:	5 Sekunden		
Endpunkt 4:	3,70 pH	Proportionalbande 4:	0,5000 pH
Wartezeit 4:	5 Sekunden		
Faktor 1:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 1:	pH 4,50	Ergebniseinheit 1:	ml
Faktor 2:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 2:	pH 4,30	Ergebniseinheit 2:	ml
Faktor 3:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 3:	pH 4,00	Ergebniseinheit 3:	ml
Faktor 4:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 4:	pH 3,70	Ergebniseinheit 4:	ml
<u>Titrant</u>	Salzsäure	Letzte Standardisierung:	16.4.2018
Konzentration:	0,0100 mol/l	Benutzer:	Supervisor
		Methode:	(Manuell eingegeben)
<u>Elektrode</u>	LL Aquatrode plus Pt1000	letzte Kalibrierung:	16.4.2018
Temperatur:	25 °C	Benutzer:	Supervisor
Nullpunkt:	7,00 +/- 0,25	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		

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

Alk

Elementbestimmungsmethode:

Datum: 1.03.2013

## ALKALINITÄT PH 4.5

Untersuchungsmethode

NG

BG OMG

ALK1.1	(20 µmol/l)		
--------	-------------	--	--

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ALK1.1

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität (Alkalinität, Säurekapazität, m-Wert) wird der Säure-Base-Status der Probe erfasst. Für die Bestimmung der Säureneutralisierungskapazität gibt es verschiedene Methoden. Alle basieren jedoch auf der Titration der Probe mit einer schwachen Säure (0.01 M, 0.02 M HCl) zu einem definierten pH-Wert (4.5 oder 4.3), oder das Verfahren nach Gran, bei dem auf vier verschiedene pH-Werte titriert wird. In der Regel sind dies die pH-Werte 4.5, 4.3, 4.0, und 3.7. Die  $H^+$ -Konzentrationen (mol) dieser pH-Werte werden gegen die verbrauchten Säureäquivalente aufgetragen und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Alkalinität berechnet (s. AKALKGRANTIT1.1).

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

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

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 TIT5.1	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	ALK45TIT3.1	-	2

Alk

### Störungen:

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

### Analysengeräte und Zubehör:

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

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

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

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

800 Dosino

Probengefäß: Sample Vial, LDPE 75ml

Software tiamo 2.3

### Chemikalien:

Eichpufferlösungen

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

Kontrollpufferlösungen

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

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

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

Salzsäure: 0.01 M, Titrisolampulle, Fa. Merck

Natriumcarbonat: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (p.a.)

### Lösungen:

I 0.01 M Salzsäure: Die Titrisolampulle in einen 1 l Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

II 0.05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wasserfrei in einen 500 ml Kolben geben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 500 ml auffüllen.

III 0,001 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 ml von Lösung II mit H<sub>2</sub>O demin. auf 100 ml auffüllen

### Haltbarkeit der verschiedenen Lösungen:

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

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

Alk

**Eichung/Standards:**

**Einzelbestimmung:**

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

**Mehrelementbestimmung:**

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

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

**Durchführung:**

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

**Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit) der Elektrode nach jeder Eichung kontrollieren. Empfindlichkeit: 90-103%, Nullpunkt 5,8-7,5
Bilanz NFV	QIB2.1	s. Methodenbeschreibung
Bilanz NFV mit ALK	QIBEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	s. Methodenbeschreibung
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,0, 7,0; Messung der Puffer 7,0 und 4,0 nach der Eichung und am Ende der Messungen, erlaubte Abweichung +/- 0,02 s.o., bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt, dann die Messung der 2 Kontrollpuffer wiederholt, und bei Messwerten der Kontrollpuffer innerhalb der Grenze +/- 0,02, die Proben vor der fehlerhaften Kontrolle bis zur letzten korrekten Kontrolle wiederholt. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Kontrollstandard 0,0001 M: zweimal nach der Eichung und einmal am Ende der Messung der Proben messen, bei 20 ml Lösung und Titration mit 0,01 M HCl sollte der Säureverbrauch 4,0 ± 0,1 ml betragen, bei fehlerhafter Kontrolle muss die Eichung bzw. müssen die Messungen der Proben wiederholt werden.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

**Auswertung/Datendokumentation:**

Daten wie in TIT5.1 beschrieben abspeichern. Die Messwerte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

## Methodenparameter Titrator

---

### Methodenparameter:

Methode:	Alkalinität		
Min. Bürettengeschw.:	1%	Max. Bürettengeschw.:	10,0%
Maximalvolumen:	15 ml		keine Vordosierung
Richtung:	Absteigend		Autoskalierung
Anzahl EPs:	4	Ergebniseinheit:	ml
Probemenge in:	Volumen	Ergebnis als:	Sum.
Endpunkt 1:	4,50 pH	Proportionalbande 1:	1,000 pH
Wartezeit 1:	10 Sekunden		
Endpunkt 2:	4,30 pH	Proportionalbande 2:	0,500 pH
Wartezeit 2:	5 Sekunden		
Endpunkt 3:	4,00 pH	Proportionalbande 3:	0,500 pH
Wartezeit 3:	5 Sekunden		
Endpunkt 4:	3,70 pH	Proportionalbande 4:	0,5000 pH
Wartezeit 4:	5 Sekunden		
Faktor 1:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 1:	pH 4,50	Ergebniseinheit 1:	ml
Faktor 2:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 2:	pH 4,30	Ergebniseinheit 2:	ml
Faktor 3:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 3:	pH 4,00	Ergebniseinheit 3:	ml
Faktor 4:	1,0000	Molekulargewicht:	100,000
Ergebnisname 4:	pH 3,70	Ergebniseinheit 4:	ml
<u>Titrant</u>	Salzsäure	Letzte Standardisierung:	16.4.2018
Konzentration:	0,0100 mol/l	Benutzer:	Supervisor
		Methode:	(Manuell eingegeben)
<u>Elektrode</u>	LL Aquatrode plus Pt1000	letzte Kalibrierung:	16.4.2018
Temperatur:	25 °C	Benutzer:	Supervisor
Nullpunkt:	7,00 +/- 0,25	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		

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2019

**Ba**

**B A R I U M**

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D4.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;1;-1;1 (455.403 nm radial)

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

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

**Störungen:**

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICP6.1	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)	BaBagesICP19.2	2

**Ba**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
 Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle  
 PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)  
 Rechner mit Software QTEGRA  
 5000 ml Varipette, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA  
 Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard  
 Dilutor der Fa. Hamilton

### Chemikalien:

Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.  
 Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
 Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

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

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

**Ba**

ICP-Standards, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

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

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

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

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

**Ba**

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

**Durchführung:**

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

**Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, erlaubte Abweichung 10 %

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

**lementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

**Ba**

## B A R I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKT2.1	0,03	0,100	100

geeignet für:

Boden	AKT2.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

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

**Ba**

**Analysengeräte und Zubehör:**

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

**Chemikalien:**

keine

**Lösungen:**

keine

**Eichung/Standards:**

Stammlösungen:

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

Standardlösungen:

Standardlösung Ba 20: In einen 250 ml-Glaskolben werden 1 ml der Ba-Stammlösung und 25 ml der für die Perkolation verwendeten 0,1 molaren MgCl<sub>2</sub>-Lösung gegeben. Der Kolben wird mit H<sub>2</sub>O bidemin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

=> 20 mg/l Ba

Standardlösung Ba 50: In einen 250 ml-Glaskolben werden 2,5 ml der Ba-Stammlösung und 25 ml der für die Perkolation verwendeten 0,1 molaren MgCl<sub>2</sub>-Lösung gegeben. Der Kolben wird mit H<sub>2</sub>O bidemin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

=> 50 mg/l Ba

Standardlösung Ba 100: In einen 250 ml-Glaskolben werden 5 ml der Ba-Stammlösung und 25 ml der für die Perkolation verwendeten 0,1 molaren MgCl<sub>2</sub>-Lösung gegeben. Der Kolben wird mit H<sub>2</sub>O bidemin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

=> 100 mg/l Ba

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

**Ba**

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen verwendet:

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

<u>Kontrollstandard</u>	
K6	40,0 mg/l Ba

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

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden mit der 1:10 verdünnten 0,1 molaren MgCl<sub>2</sub>-Lösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S25.1 zusammengestellt. Alle Proben werden vor dem Messen 1:10 verdünnt.

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

**Ba**

**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 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standard BZE-THUE; erlaubte Abweichung 10 % - 15 %

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

Datum:

01. 05. 2014

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

### ANALYSEN-VOREINSTELLUNGEN

		<b>Analysen-Voreinstellungen</b>	
Probeoptionen	#Mess.:	4	
	Verzögerungszeit:	0,0 Sekunden	
	Probenspülzeit:	75 Sekunden	
	Analysenmodus	Normal	
Quelle	Probenzufuhr	Zerstäuber	
Analyse Maximale Integrationszeit (Sek)	Niedriger WL-Bereich	5	
	Hoher WL-Bereich:	15	
Kalibrationsmodus	Konzentration		
Aufnahmeoptionen für Full Frames	Intelli-Frame:	Ja	
	Max Integrationszeit (Sek):	30	
	WL-Bereich:	Vis	
	Auto-Inkrement der Probenamen:	Ja	
	Nutze Eingabe der Probenmasse:	Nein	
		<b>Plasmaeinstellungen</b>	
Zerstäuberpumpe	Spülpumprate (U/min):	70	
	Analysenpumprate (U/min):	70	
	Pumpenrelaxationszeit (Sek):	0	
	Pumpenschlauch-Typ:	Tygon Orange/White	
	HF-Leistung:	1200	w
	Zerstäubergasstrom:	0,50	L/min
	Hilfsgas:	0,5	L/min

REPORT SEQUENZAUTOMATION**Report Sequenzautomation****Initialisierungsaktionen**Operation

Kalibrieren

K6

Fehleraktionen

Keine

Keine

Am Ende der 'Initialisierungsaktionen' Sequenz bei jedem QC-Fehler anhalten? **Nein****Kontinuierliche Aktionen**Operation

K6

Fehleraktionen

Kalibrieren, Re-Check QC

Frequenz

18

**Abschlußaktionen**Operation

K6

Fehleraktionen

Keine

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

Zahl mißlungener Linien für QC-Versagen:

1

Maximale QC/Std-Zugriffe je Probenposition:

8

Nur Linien mit QC-Fehler neu messen? :

Ja

Alarmton beim ersten QC-Fehler? :

Nein

Alarmton beim zweiten QC-Fehler? :

Nein

Extra Spülung vor dem QC-Check

Ja

Max Versuche Rekalibr.-Wiederh.

1

Max Versuche QC-Wiederh.

1

Max Versuche Kalibr.-Wiederh.

1

Max Versuche Neumess. Interner Std

0

**Spülaktionen**

Spülzeit:

1 Sekunden

Anhang Nr.

1

für

Ba

Bages

ICP(sim)

BaBagesICP21.1

Ba

SUBARRAY ELEMENTREPORT

Element, Wellenlänge und Ordnung	Subarray- Breite	Subarray- Höhe	Untersuchun- gsposition	Untersuchun- gsbreite	Untergrund - Links			Untergrund - Rechts		
					?	Position	Breite	?	Position	Breit e
Ba 234,758 {143}	19	2	9/10	2	<input checked="" type="checkbox"/>	1	2	<input checked="" type="checkbox"/>	18	2

STANDARDS-ELEMENTREPORT

Element, Wellenlänge und Ordnung	Kalibrationsstandards							
	Blank		Ba 20		Ba 50		Ba 100	
	?	Konz.	?	Konz.	?	Konz.	?	Konz.
Ba 234,758 {143}	<input checked="" type="checkbox"/>	0	<input checked="" type="checkbox"/>	20	<input checked="" type="checkbox"/>	50	<input checked="" type="checkbox"/>	100

Anhang Nr.

1

für

Ba

Bages

ICP(sim)

BaBagesICP21.1

Ba

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

**Ba**

## B A R I U M

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ba	Bages	ICP(sim)	BaBagesICP22.1	2

**Ba**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

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

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

**Ba**

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

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

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

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

**Ba**

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

**Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	keine
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	keine

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2017

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1	0,062	0,205	100

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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



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

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

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

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

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

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

### Störungen:

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

C

### Analysengeräte und Zubehör:

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

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

1. Konzentrierte Lösungen: -

2. Reagenzlösungen:

Phosphorsäure 4 %: 47 ml 85 %ige Phosphorsäure wird mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1000 ml aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

TIC-Stammlösung (Fa. Seraltec): 1000 mg/l C, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> (stabilisiert)

#### Haltbarkeit:

Die Stammlösung ist ca. 6 Wochen geschlossen im Kühlschrank haltbar.  
 Die Standards müssen täglich frisch angesetzt werden!

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	Canorg	TOC-Skalar	CCanorgTOC5.1	3

**Einzelbestimmung:**

**Mehrelementbestimmung:**

<u>1. Standardreihe</u>	Einspritzvol.
IC	[ $\mu$ l]
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>	Einspritzvol.
IC	[ $\mu$ l]
10,0 mg/l C	200
20,0 mg/l C	200
30,0 mg/l C	200
40,0 mg/l C	200
50,0 mg/l C	200
60,0 mg/l C	200
70,0 mg/l C	200
80,0 mg/l C	200
90,0 mg/l C	200
100,0 mg/l C	200

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

C

**Durchführung:**

siehe Gerätekurzanleitung TOC5.1

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

### Qualitätskontrolle:

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

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. Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt.1.1	Vor jedem Probenblock und nach jedem Probenblock von maximal 20 Proben werden ein IC1 und ein IC2-Standard gemessen. Die erlaubte Abweichung beträgt bei IC1 1 und bei IC2 5 %. Liegt der Messwert eines Standards außerhalb des erlaubten Bereichs, so wird die Messung aller Proben die sich zwischen dem falschen Standard und dem nächsten richtigen Standard befinden erneut gemessen. Es werden nur die Proben für die Nachmessung markiert deren Messwert im Gültigkeitsbereich des fehlerhaften Standards liegen. Dieser ist für IC1 0-10 mg/l C und für IC2 10-100 mg/l C.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung; das Gerät führt einen Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 2 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 2\%$ 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 Methodenbeschreibung

### Auswertung/Datendokumentation:

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

C

**Geräteeinstellungen:**  
Probenahmeinstellungen

Method Setting

Method Name: ICWater  
Last modification on: 30.01.2020 06:02:12  
Instrument Type: CA17

Method Type: IC

Calibration Details | **TC/TN** | **IC/NN** | NPOC/TN

Sample Settings

Injection Volume: 200 (µl)  
Number Of Injections: 3 (counts)  
Number of additional injections: 2 (counts)  
Area threshold for additional injection (IC): 200  
Area threshold for additional injection (NN): 200  
Maximum coefficient of variation (CV): 2

Startup and Alarm  
Peakpicking Parameters  
Temperature Settings  
Time Settings  
Stirrer Cup Settings  
Syringe Settings  
Dilution Settings

**Gasflüsse und Temperaturen**

Method Setting

Method Name: ICWater  
Last modification on: 06.12.2019 07:16:16  
Instrument Type: CA17

Method Type: IC

Startup Conditions Details

Serial No	Parameter Type	Default Value	Lower Limit	Upper Limit
1	TC/TN oven (°C)	825	800	920
2	NN oven (°C)	20	1	9999
3	Flow of Carrier Gas (ml/min)	200	125	220
4	Peltier Cooler (°C)	2	1	7

Alarm Settings Information

Serial No	Parameter Type	Default Value	Lower Limit	Upper Limit	Action
1	TC/TN temperature (°C)	825	750	1000	Continue
2	NN temperature (°C)	20	1	9999	Continue
3	Flow of Carrier Gas (ml/min)	200	50	250	Shutdown the Analyzer
4	Peltier Cooler temperature (°C)	2	1	7	Message

Carrier Gas Delay Time: 45 (secs)

Calibration Details | Sample Settings | **Startup and Alarm** | Peakpicking Parameters | Temperature Settings | Time Settings | Stirrer Cup Settings | Syringe Settings | Dilution Settings

## Peakauswertungseinstellungen

Method Setting ✖





Method Name: ICWater  
 Last modification on: 30.01.2020 06:02:12  
 Instrument Type: CA17

Method Type:

TC
  TN
  IC
  NN
  NPOC

Calibration Type:

Use Mean Peak Area:  NO

Delta Up Value:

Delta Up Time:  (secs)

Delta Down Value:

Delta Down Time:  (secs)

Delta Down Start Time:  (secs)

Result Digits:

Result UOM:

Filter Constant IRD:

Calibration Details  
 Sample Settings  
 Startup and Alarm  
**Peakpicking Parameters**  
 Temperature Settings  
 Time Settings  
 Stirrer Cup Settings  
 Syringe Settings  
 Dilution Settings

## Zeiteinstellungen für die Probenaufnahme

Method Setting ✖





Method Name: TCTNWater  
 Last modification on: 04.12.2019 07:29:18  
 Instrument Type: CA17

Method Type:

Sampling Mode:

Sampling Time:  (secs)

Flush Count:  (counts)

Calibration Details  
 Sample Settings  
 Startup and Alarm  
 Peakpicking Parameters  
**Time Settings**  
 Temperature Settings  
 Stirrer Cup Settings  
 Syringe Settings  
 Dilution Settings

## Probenaufnahme und -abgabe, Spritzeneinstellungen

Method Setting ✕

Method Name ICWater  
Last modification on 30.01.2020 06:02:12  
Instrument Type CA17

Method Type IC

- Calibration Details
- Sample Settings
- Startup and Alarm
- Peakpicking Parameters
- Temperature Settings
- Time Settings
- Stirrer Cup Settings
- Syringe Settings
- Dilution Settings

Flush Volume	200	(µl)
Pickup Speed	500	(a.u)
Inject Speed	4000	(a.u)
Acid Pickup Speed	500	(a.u)
Acid Inject Speed	4000	(a.u)

## Einstellungen für die Probenverdünnung

Method Setting ✕

Method Name ICWater  
Last modification on 30.01.2020 06:02:12  
Instrument Type CA17

Method Type IC

- Calibration Details
- Sample Settings
- Startup and Alarm
- Peakpicking Parameters
- Temperature Settings
- Time Settings
- Stirrer Cup Settings
- Syringe Settings
- Dilution Settings

Post Dilution Required	<input checked="" type="checkbox"/>
Fixed Dilution Factor	<input checked="" type="checkbox"/>
Dilution Factor	10
Cascade Count	1 (counts)

Anhang Nr. 

1
---

 für 

C	Canorg	TOC-Skalar	CCanorgTOC5.1
---	--------	------------	---------------

C

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
C	CO <sub>2</sub>	GC	CCO2GC2.1	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2015

## K O H L E N D I O X I D

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
CO2ATM1.1, CO2ATM2.1			4000

geeignet für:

Boden	CO2ATM1.1, CO2ATM2.1
Humus	CO2ATM1.1, CO2ATM2.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	-
HFA	-
HFA-Code	D;17;-3;-3;-3;-3;-3

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

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

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
C	CO <sub>2</sub>	GC	CCO2GC2.1	-	2

C

**Analysengeräte und Zubehör:**

Gaschromatograph GC Trace 1310 der Fa. Thermo Scientific mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor  
 Chromatographie-Software Chromeleon 7  
 GC-Säule HayeSep Q der Firma Restek (Bestell-Nummer 19017) bis 275 Grad, 2 m Länge und 1.00mm ID  
 Probenschleife 1 ml  
 Probenspritze 10 ml

**Chemikalien:**

**Lösungen:**

---

**Eichung/Standards:**

Fa. Westfalen in Gasflaschen mit 4 unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen. (Lieferzeit mind. 5 Wochen!)

**Haltbarkeit:**

---

**Einzelbestimmung:**

<u>Standardreihe</u>	
S1:	ca. 500 ppm CO <sub>2</sub>
S2:	ca. 1000 ppm CO <sub>2</sub>
S3:	ca. 2000 ppm CO <sub>2</sub>
S4:	ca. 4000 ppm CO <sub>2</sub>

<u>Kontrollstandards</u>	
K2:	ca. 500 ppm CO <sub>2</sub>

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
C	CO <sub>2</sub>	GC	CCO2GC2.1	-	3

C

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung GC2.1 beschrieben.

Es werden 10 ml Probe zur Füllung der Probenschleife eingespritzt.

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

### **Qualitätskontrolle:**

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

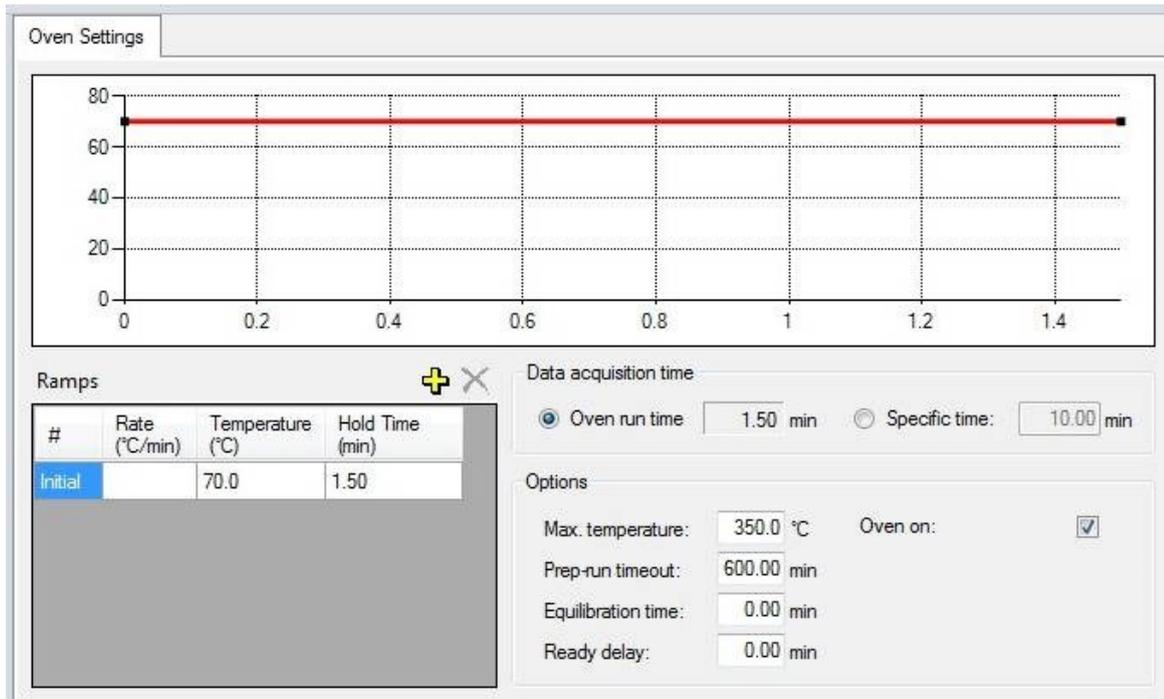
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.1	lineare Eichkurve; Bestimmtheitsmaß ( $r^2$ [%]) mind. 99,990
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K2; Messung nach der Eichung und alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

## Methodenparameter

C



GSV (Front) Settings

S/SL mode: Split

Carrier mode: Constant Pressure

Inlet

Temperature:  100 °C

Split flow:  10.0 mL/min

Split ratio: 6.7

Splitless time: 1.00 min

Surge

Surge pressure: 0.0500 bar

Surge duration: 0.00 min

Valve

Injection start time: 0.10 min

Injection duration: 0.50 min

Carrier pressure

Pressure:  3.0000 bar

Carrier options

Vacuum compensation:

Carrier gas saver:

Gas saver flow: 20.0 mL/min

Gas saver time: 2.00 min

Backflush

Backflush enable:

Backflush start time: 1.50 min

Backflush duration:

GC run time:

Specific duration:  1.50 min

TCD (Front) Settings

Detector

Temperature:  200 °C

Filament power on:

Use default filament temp.:

Filament temperature: 280 °C

Gas flow

Reference gas:  3.0 mL/min

Carrier source:  Front He

Signal

Acquire data:

GC peak width:

Standard (> 1 sec.):

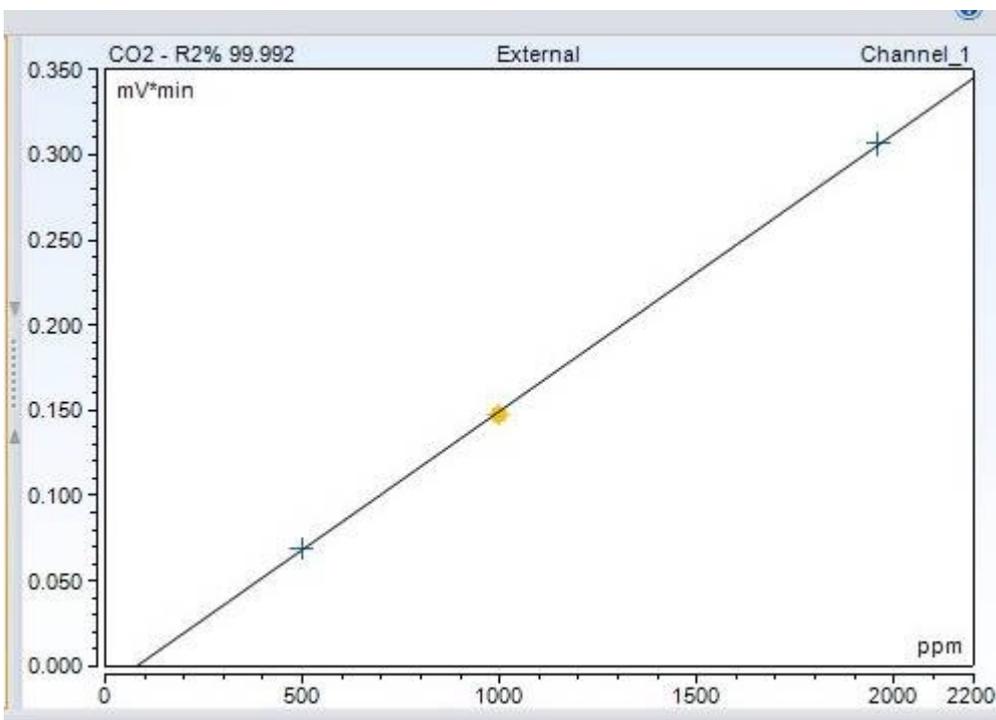
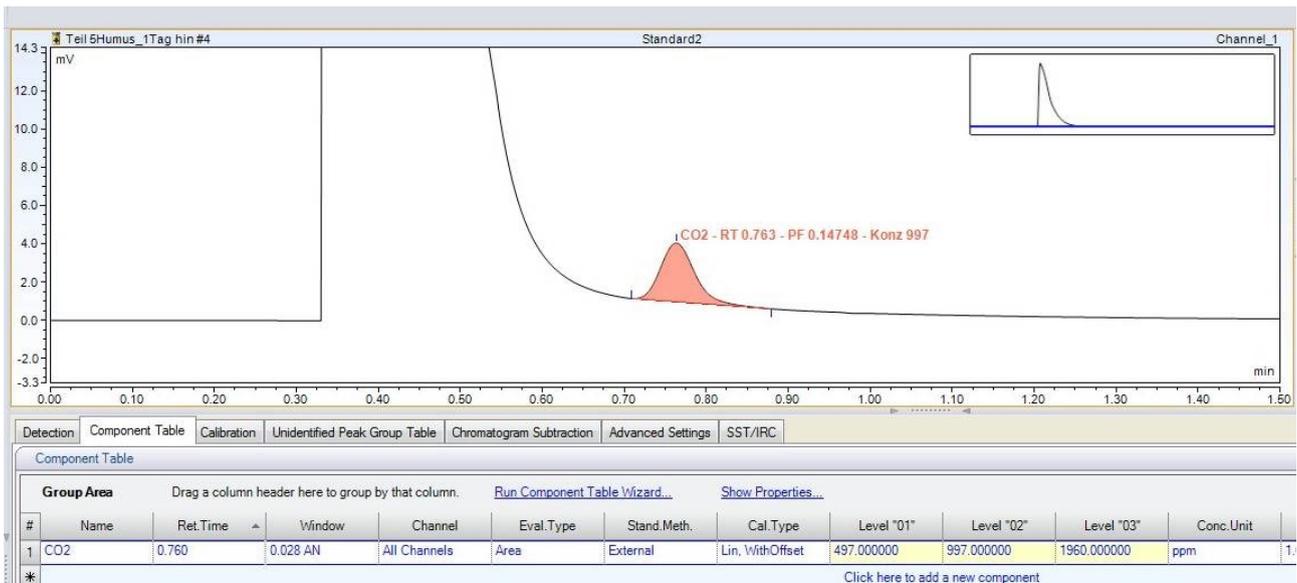
Fast (< 1 sec.):

Negative polarity:

Run Table Settings

Time	Device	Action
Prep-run	TCD - Front	Autozero

Chromatogramm und Standardreihe



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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.1.2016

## C A R B O N A T

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ATNULLCO3	0,003	0,010	

geeignet für:

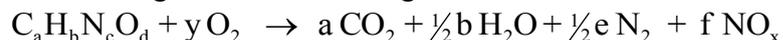
Boden	ATNULLCO3
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

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

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



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



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

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

Da organische Substanz neben C auch H, O, N, S und Halogene enthält, entstehen neben Kohlendioxid auch Stickoxide, Wasser, flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Hinter dem Quarzglas-Verbrennungsrrohr befinden sich mit MgClO<sub>4</sub> gefüllte Glasrohre, die das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Da Kohlendioxid Infrarotlicht spezifisch absorbiert, werden andere sich im Gasstrom befindende Gase nicht mitgemessen.

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO <sub>3</sub>	Eltra C-Analysator	CCO3C2.1	2

**Analysengeräte und Zubehör:**

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

C

**Chemikalien:**

Stickstoff 4.0  
 Sauerstoff 4.5  
 Magnesiumperchlorat MgClO<sub>4</sub>, granuliert (p.a.)  
 Natriumhydroxid NaOH, granuliert  
 Quarzwolle

**Lösungen:**

keine

**Eichung/Standards:**

Eichsubstanz:

CaCO<sub>3</sub> C-Gehalt: 12 %

Eichung:

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

**Durchführung:**

s. Gerätekurzanleitung C2.1

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO3	Eltra C-Analysator	CCO3C2.1	3

**Qualitätskontrolle:**

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

**C**

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

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen C-CO<sub>3</sub>-Gehalte in % werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen und ins LIMS übertragen.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>C</b>	<b>CO3</b>	<b>Eltra C-Analysator</b>	<b>CCO3C2.1</b>	<b>4</b>

**C**

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.1.2016

## C A R B O N A T

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ATNULLCO3	0,003	0,010	

geeignet für:

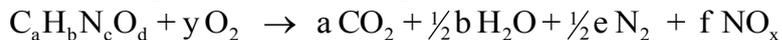
Boden	
Humus	ATNULLCO3
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

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

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



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



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

Da organische Substanz neben C auch H, O, N, S und Halogene enthält, entstehen neben Kohlendioxid auch Stickoxide, Wasser, flüchtige Halogen- und Schwefelverbindungen. Hinter dem Quarzglas-Verbrennungsrohr befinden sich mit MgClO<sub>4</sub> gefüllte Glasrohre, die das Wasser aus dem Gasstrom entfernen. Da Kohlendioxid Infrarotlicht spezifisch absorbiert, werden andere sich im Gasstrom befindende Gase nicht mitgemessen.

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO <sub>3</sub>	Eltra C-Analysator	CCO3C3.1	2

**Analysengeräte und Zubehör:**

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

C

**Chemikalien:**

Stickstoff 4.0  
 Sauerstoff 4.5  
 Magnesiumperchlorat MgClO<sub>4</sub>, granuliert (p.a.)  
 Natriumhydroxid NaOH, granuliert  
 Quarzwolle

**Lösungen:**

keine

**Eichung/Standards:**

Eichsubstanz:

CaCO<sub>3</sub> C-Gehalt: 12 %

Eichung:

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

**Durchführung:**

s. Gerätekurzanleitung C2.1

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

**Qualitätskontrolle:**

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

**C**

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

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen CCO<sub>3</sub>-Gehalte in % werden in die entsprechenden Datenlisten und dann ins LIMS eingetragen.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>C</b>	<b>CO3</b>	<b>Eltra C-Analysator</b>	<b>CCO3C3.1</b>	<b>4</b>

**C**

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 1.12.2016

## C A R B O N A T

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ATNULLCO3	0,011	0,037	

geeignet für:

Boden	ATNULLCO3
Humus	ATNULLCO3
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

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

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



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

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
C	CO <sub>3</sub>	Eltra C-Analysator	CCO3C4.1	2

**Analysengeräte und Zubehör:**

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

**Chemikalien:**

Stickstoff 4.0  
Magnesiumperchlorat MgClO<sub>4</sub> granuliert  
Natriumhydroxid NaOH granuliert  
Quarzwolle

**Lösungen:**

HCl, p.a. 15 %

**Eichung/Standards:**

Eichsubstanz:

CaCO<sub>3</sub> C-Gehalt: 12 %

Eichung:

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

**Durchführung:**

s. Gerätekurzanleitung C3.1

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

### Qualitätskontrolle:

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

C

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QStM.1.2	CaCO <sub>3</sub> erlaubte Abweichung 5 % vom rechnerischen Wert BCO <sub>3</sub> (Boden) 0,95 % C, erlaubte Abweichung 10 %
Kohlenstoff-Bilanz Festproben	QCB1.2	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 und dann ins LIMS eingetragen.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>C</b>	<b>CO3</b>	<b>Eltra C-Analysator</b>	<b>CCO3C4.1</b>	<b>4</b>

**C**

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2017

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1	0,105	0,342	100

geeignet für:

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

Methodenverweise:

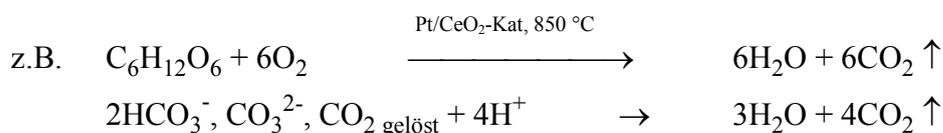
Norm	---
HFA	D31.1.4.1
HFA-Code	D:8;2;1;4;2;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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



Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund muss Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt werden. Halogene müssen ebenfalls aus dem Gasstrom durch Absorption an einem Cu-Gitter entfernt werden, da sie die Goldbeschichtung der IR-Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Die im Trägergas synthetische Luft enthaltenen Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle absorbieren als einatomige Verbindungen keine IR-Strahlung. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch die CO<sub>2</sub>-Moleküle kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur synthetische Luft befindet.

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

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

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

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

C

### **Störungen:**

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

### **Analysengeräte und Zubehör:**

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

### **Chemikalien:**

Pt-Katalysator (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10316)  
 CeO<sub>2</sub> (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10305)  
 Al-Support (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA16353)  
 Quarzwolle (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10359)  
 Halogenabsorber (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10080)  
 Synthetische Luft

### **Lösungen:**

Keine

### **Eichung/Standards:**

#### Stammlösung:

TOC-Stammlösung (Fa. Seraltec): 1000 mg/l C, Kaliumhydrogenphthalat C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>  
 (stabilisiert)

#### Haltbarkeit:

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

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

Die Kontrollstandards müssen alle 2 Tage frisch angesetzt werden!

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

**Einzelbestimmung:**

**Mehrelementbestimmung:**

<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]
10,0 mg/l C	200
20,0 mg/l C	200
30,0 mg/l C	200
40,0 mg/l C	200
50,0 mg/l C	200
60,0 mg/l C	200
70,0 mg/l C	200
80,0 mg/l C	200
90,0 mg/l C	200
100,0 mg/l C	200

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

**C**

**Durchführung:**

siehe Gerätekurzanleitung TOC5.1

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

### Qualitätskontrolle:

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

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, $\leq 2$ % bei Standardreihe 2. Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Vor jedem Probenblock und nach jedem Probenblock von maximal 20 Proben werden ein TCN1 und ein TCN2-Standard gemessen. Die erlaubte Abweichung beträgt bei TCN1 und bei TCN2 5 %. Liegt der Messwert eines Standards außerhalb des erlaubten Bereichs, so wird die Messung aller Proben die sich zwischen dem falschen Standard und dem nächsten richtigen Standard befinden erneut gemessen. Es werden nur die Proben für die Nachmessung markiert deren Messwert im Gültigkeitsbereich des fehlerhaften Standards liegen. Dieser ist für TCN1 0-10 mg/l C und für TCN2 10-100 mg/l C.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung; das Gerät führt einen Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 2 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 2$ % sein sollte.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Kohlenstoff-Bilanz	QCB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard WasserHE3IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %

### Auswertung/Datendokumentation:

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

C

**Geräteeinstellungen:**  
Probenahmeinstellungen

Method Setting

Method Name: TCTNWater  
Last modification on: 25.02.2020 11:04:33  
Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

Calibration Details | **TC/TN** | IC/NN | NPOC/TN

Sample Settings

Injection Volume: 200 (µl)  
Number Of Injections: 3 (counts)  
Number of additional injections: 2 (counts)  
Area threshold for additional injection (TC): 200  
Area threshold for additional injection (TN): 200  
Maximum coefficient of variation (CV): 2

Startup and Alarm  
Peakpicking Parameters  
Temperature Settings  
Time Settings  
Stirrer Cup Settings  
Syringe Settings  
Dilution Settings

**Gasflüsse und Temperaturen**

Method Setting

Method Name: TCTNWater  
Last modification on: 25.02.2020 11:04:33  
Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

Startup Conditions Details

Serial No	Parameter Type	Default Value	Lower Limit	Upper Limit
1	TC/TN oven (°C)	850	800	920
2	NN oven (°C)	20	1	920
3	Flow of Carrier Gas (ml/min)	220	125	230
4	Peltier Cooler (°C)	2	1	7

Alarm Settings Information

Serial No	Parameter Type	Default Value	Lower Limit	Upper Limit	Action
1	TC/TN temperature (°C)	850	750	1000	Continue
2	NN temperature (°C)	20	1	9999	Continue
3	Flow of Carrier Gas (ml/min)	200	50	999	Continue
4	Peltier Cooler temperature (°C)	2	1	7	Message

Carrier Gas Delay Time: 45 (secs)

Calibration Details | Sample Settings | **Startup and Alarm** | Peakpicking Parameters | Temperature Settings | Time Settings | Stirrer Cup Settings | Syringe Settings | Dilution Settings

## Peakauswertungseinstellungen

Method Setting

Method Name: TCTNWater  
Last modification on: 04.12.2019 07:29:18  
Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

Calibration Details  
Sample Settings  
Startup and Alarm  
Peakpicking Parameters  
Temperature Settings  
Time Settings  
Stirrer Cup Settings  
Syringe Settings  
Dilution Settings

TC TN IC NN NPOC

Calibration Type: 1ste order shift to zero

Use Mean Peak Area: NO

Delta Up Value: 0,1

Delta Up Time: 4 (secs)

Delta Down Value: 0,005

Delta Down Time: 3 (secs)

Delta Down Start Time: 60 (secs)

Result Digits: 3

Result UOM: mg/l

Filter Constant IRD: 7

## Zeiteinstellungen für die Probenaufnahme

Method Setting

Method Name: TCTNWater  
Last modification on: 04.12.2019 07:29:18  
Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

Calibration Details  
Sample Settings  
Startup and Alarm  
Peakpicking Parameters  
Temperature Settings  
Time Settings  
Stirrer Cup Settings  
Syringe Settings  
Dilution Settings

Sampling Mode: Flexible

Sampling Time: 300 (secs)

Flush Count: 6 (counts)

## Probenaufnahme und -abgabe, Spritzeneinstellungen

Method Setting x

Method Name TCKalibrierungWS  
Last modification on 24.02.2020 14:41:36  
Instrument Type CA17

Method Type TC

Calibration Details  
Sample Settings  
Startup and Alarm  
Peakpicking Parameters  
Temperature Settings  
Time Settings  
Stirrer Cup Settings  
Syringe Settings  
Dilution Settings

Flush Volume 200 (µl)  
Pickup Speed 600 (a.u.)  
Inject Speed 8000 (a.u.)  
Acid Pickup Speed 600 (a.u.)  
Acid Inject Speed 8000 (a.u.)

## Einstellungen für die Probenverdünnung

Method Setting x

Method Name TCTNWater  
Last modification on 04.12.2019 07:29:18  
Instrument Type CA17

Method Type TC/TN

Calibration Details  
Sample Settings  
Startup and Alarm  
Peakpicking Parameters  
Temperature Settings  
Time Settings  
Stirrer Cup Settings  
Syringe Settings  
Dilution Settings

Post Dilution Required YES  
Fixed Dilution Factor YES  
Dilution Factor 10  
Cascade Count 1 (counts)

Anhang Nr. 

1
---

 für 

C	Cges	TOC-Skalar	CCgesTOC5.1
---	------	------------	-------------

**C**

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.04.2017

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

C

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
CNMIK1.1, CNMIKF1.1	0,177	0,552	100

geeignet für:

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

Methodenverweise:

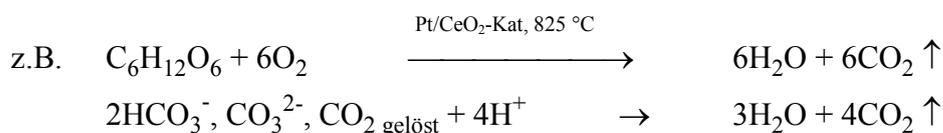
Norm	---
HFA	D31.1.5.1
HFA-Code	D:8;2;1;4;2;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

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

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



Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen; einatomige Moleküle absorbieren Infrarotstrahlung nicht. Aus diesem Grund muss Wasser vor der Messung durch Ausfrieren entfernt werden. Halogene müssen ebenfalls aus dem Gasstrom durch Absorption an einem Cu-Gitter entfernt werden, da sie die Goldbeschichtung der Messzelle zerstören können. Danach durchströmt das Messgas die Messzelle. Die im Trägergas synthetische Luft enthaltenen Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle absorbieren als einatomige Verbindungen keine IR-Strahlung. Durch die Absorption von Infrarotstrahlung durch die CO<sub>2</sub>-Moleküle kommt es zu einer Erwärmung des Messgases, und dadurch zu einem Druckanstieg in der Messkammer gegenüber der Referenzkammer, in der sich nur synthetische Luft befindet.

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

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

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

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

C

### **Störungen:**

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

### **Analysengeräte und Zubehör:**

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

### **Chemikalien:**

Pt-Katalysator (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10316)  
 CeO<sub>2</sub> (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10305)  
 Al-Support (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA16353)  
 Quarzwolle (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10359)  
 Halogenabsorber (Fa. Skalar, Best.Nr. 2CA10080)  
 Synthetische Luft  
 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a.

### **Lösungen:**

0,1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung: 17,43 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 800 ml H<sub>2</sub>O demin. lösen und auf 1 l auffüllen.  
 oder  
 0,25 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung: 43,57 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 800 ml H<sub>2</sub>O demin. lösen und auf 1 l auffüllen.

### **Eichung/Standards:**

#### **Stammlösung:**

TOC-Stammlösung (Fa. Seraltec): 1000 mg/l C, Kaliumhydrogenphthalat C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> (stabilisiert)

#### **Haltbarkeit:**

Die Stammlösung ist ca. 6 Wochen geschlossen im Kühlschrank haltbar.  
 Die Standards aus der Stammlösung müssen für jede Eichung frisch angesetzt werden. Die Aufbewahrung erfolgt in den Messkolben.  
 Die Kontrollstandards müssen alle 2 Tage frisch angesetzt werden!

#### **Eichstandards:**

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

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

Kontrollstandards:

Die Kontrollstandards werden mit 0,1 M oder 0,25 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung angesetzt. Die Konzentration der K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung muss in Kontrollstandards und Proben gleich hoch sein.

Die Kontrollstandards müssen täglich frisch angesetzt werden!

C

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

**Durchführung:**

siehe Gerätekurzanleitung TOC7.1

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

### Qualitätskontrolle:

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

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, $\leq 2$ % bei Standardreihe 2. Die Eichkurve sollte linear sein.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Vor jedem Probenblock und nach jedem Probenblock von maximal 20 Proben werden ein TCN1 und ein TCN2-Standard gemessen. Die erlaubte Abweichung beträgt bei TCN1 und bei TCN2 5 %. Liegt der Messwert eines Standards außerhalb des erlaubten Bereichs, so wird die Messung aller Proben die sich zwischen dem falschen Standard und dem nächsten richtigen Standard befinden erneut gemessen. Es werden nur die Proben für die Nachmessung markiert deren Messwert im Gültigkeitsbereich des fehlerhaften Standards liegen. Dieser ist für TCN1 0-10 mg/l C und für TCN2 10-100 mg/l C.
Mehrfachmessung	QMM1.1	3-fach-Messung; das Gerät führt einen Test zur Ermittlung von Ausreißern durch. Wurde kein Ausreißer gefunden, wird die prozentuale Abweichung vom Mittelwert berechnet, die maximal 2 % sein darf. Wurde ein Ausreißer gefunden, werden bis zu 2 zusätzliche Messungen durchgeführt. Nach Eliminierung der Ausreißer wird der Mittelwert und der Variationskoeffizient berechnet, der $\leq 2$ % sein sollte.
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung/Datendokumentation:

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

**Geräteeinstellungen:**  
Probenahmeinstellungen

C

Method Setting x

Method Name: TCTN**Ex**trakten

Last modification on: 30.01.2020 06:32:43

Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

- Calibration Details
- Sample Settings
- Startup and Alarm
- Peakpicking Parameters
- Temperature Settings
- Time Settings
- Stirrer Cup Settings
- Syringe Settings
- Dilution Settings

	TC/TN	IC/NN	NPOC/TN
Injection Volume	<input style="width: 80%;" type="text" value="100"/>		(µl)
Number Of Injections	<input style="width: 80%;" type="text" value="2"/>		(counts)
Number of additional injections	<input style="width: 80%;" type="text" value="2"/>		(counts)
Area threshold for additional injection (TC)	<input style="width: 80%;" type="text" value="100"/>		
Area threshold for additional injection (TN)	<input style="width: 80%;" type="text" value="200"/>		
Maximum coefficient of variation (CV)	<input style="width: 80%;" type="text" value="2"/>		

**Gasflüsse und Temperaturen**

Method Setting x

Method Name: TCTN**Ex**trakten

Last modification on: 30.01.2020 06:32:43

Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

- Calibration Details
- Sample Settings
- Startup and Alarm
- Peakpicking Parameters
- Temperature Settings
- Time Settings
- Stirrer Cup Settings
- Syringe Settings
- Dilution Settings

Startup Conditions Details

Serial No	Parameter Type	Default Value	Lower Limit	Upper Limit
1	TC/TN oven (°C)	825	800	920
2	NN oven (°C)	20	1	9999
3	Flow of Carrier Gas (ml/min)	200	125	220
4	Peltier Cooler (°C)	2	1	7

Alarm Settings Information

Serial No	Parameter Type	Default Value	Lower Limit	Upper Limit	Action
1	TC/TN temperature (°C)	825	750	1000	Continue
2	NN temperature (°C)	20	1	9999	Continue
3	Flow of Carrier Gas (ml/min)	200	50	999	Continue
4	Peltier Cooler temperature (°C)	2	1	7	Message

Carrier Gas Delay Time  (secs)

## Peakauswertungseinstellungen

Method Setting ✕

Method Name: TCTN~~E~~xtrakten  
 Last modification on: 30.01.2020 06:32:43  
 Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

Calibration Details  
 Sample Settings  
 Startup and Alarm  
**Peakpicking Parameters**  
 Temperature Settings  
 Time Settings  
 Stirrer Cup Settings  
 Syringe Settings  
 Dilution Settings

TC TN IC NN NPOC

Calibration Type: ISO First order

Use Mean Peak Area: YES

Delta Up Value: 0,1

Delta Up Time: 4 (secs)

Delta Down Value: 0,007

Delta Down Time: 3 (secs)

Delta Down Start Time: 60 (secs)

Result Digits: 3

Result UOM: mg/l

Filter Constant IRD: 7

## Zeiteinstellungen für die Probenaufnahme

Method Setting ✕

Method Name: TCTN~~E~~xtrakten  
 Last modification on: 24.02.2020 08:04:51  
 Instrument Type: CA17

Method Type: TC/TN

Calibration Details  
 Sample Settings  
 Startup and Alarm  
 Peakpicking Parameters  
 Temperature Settings  
**Time Settings**  
 Stirrer Cup Settings  
 Syringe Settings  
 Dilution Settings

Sampling Mode: Flexible

Sampling Time: 300 (secs)

Flush Count: 6 (counts)

C

Probenaufnahme und -abgabe, Spritzeneinstellungen

Method Setting ✖

Method Name TCTN**Ex**trakten

Last modification on 24.02.2020 08:04:51

Instrument Type CA17

---

Method Type TC/TN ▾

- Calibration Details
- Sample Settings
- Startup and Alarm
- Peakpicking Parameters
- Temperature Settings
- Time Settings
- Stirrer Cup Settings
- Syringe Settings
- Dilution Settings

Flush Volume	<input type="text" value="200"/>	(µl)
Pickup Speed	<input type="text" value="400"/>	(a.u)
Inject Speed	<input type="text" value="3000"/>	(a.u)
Acid Pickup Speed	<input type="text" value="400"/>	(a.u)
Acid Inject Speed	<input type="text" value="3000"/>	(a.u)

Einstellungen für die Probenverdünnung

Method Setting ✖

Method Name TCTN**Ex**trakten

Last modification on 24.02.2020 08:04:51

Instrument Type CA17

---

Method Type TC/TN ▾

- Calibration Details
- Sample Settings
- Startup and Alarm
- Peakpicking Parameters
- Temperature Settings
- Time Settings
- Stirrer Cup Settings
- Syringe Settings
- Dilution Settings

Post Dilution Required	<input checked="" type="checkbox"/>	YES
Fixed Dilution Factor	<input checked="" type="checkbox"/>	YES
Dilution Factor	<input type="text" value="10"/>	
Cascade Count	<input type="text" value="1"/>	(counts)

Anhang Nr. 

1
---

 für 

C	Cges	TOC-Skalar	CCgesTOC7.1
---	------	------------	-------------

**C**

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.7.2012

## CALCIUM

**Ca**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,005	0,015	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	0713401

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

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Kationen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit Carboxylgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine verdünnte Salpetersäurelösung verwendet. Diese hat eine außerordentlich hohe Ionenäquivalentleitfähigkeit. Daher nimmt auf Grund der geringeren Ionenäquivalentleitfähigkeit der getrennten Kationen die Leitfähigkeit ab, wenn die Kationen die Trennsäule mit dem Eluenten verlassen und in die Leitfähigkeitsdetektorzelle gelangen. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Kations geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Kationen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (= linear durch Null) und den niedrigen Messbereich (= linear) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### **Störungen:**

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten	Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991
Sammelanhang S17.3: 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	CaCagesIC2.2	-	2

**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, HNO<sub>3</sub>, 1 M

**Lösungen:**

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 12 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit H<sub>2</sub>O 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-, NH<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.  
=> 0,01 g/l K, NH<sub>4</sub>, Na, Ca, Mg.

**Haltbarkeit:**

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

<u>Kontrollstandard</u>	
K1IC:	2,0 mg/l Ca
K2IC:	0,1 mg/l Ca

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Ca	Cages	IC	CaCagesIC2.2	-	3

**Ca**

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.3) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung II und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

**Durchführung:**

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

**Qualitätskontrolle:**

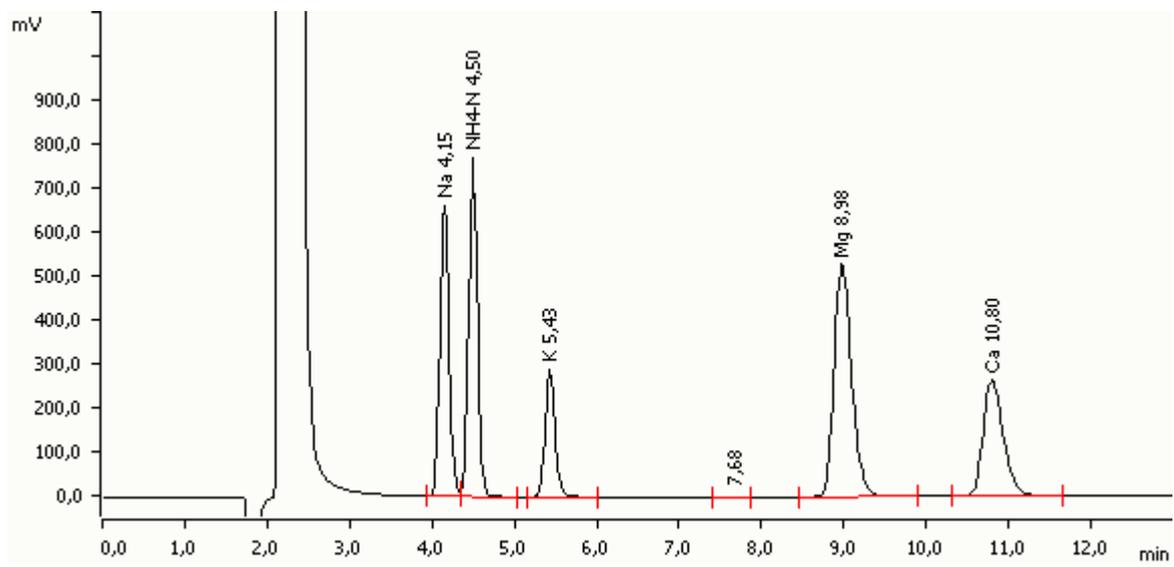
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

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

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

**Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 20.12.2015

## C A L C I U M

**Ca**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,007	0,025	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;2;-1;1;

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

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Kationen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit Carboxylgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine verdünnte Salpetersäurelösung verwendet. Diese hat eine außerordentlich hohe Ionenäquivalentleitfähigkeit. Daher nimmt auf Grund der geringeren Ionenäquivalentleitfähigkeit der getrennten Kationen die Leitfähigkeit ab, wenn die Kationen die Trennsäule mit dem Eluenten verlassen und in die Leitfähigkeitsdetektorzelle gelangen. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Kations geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Kationen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (Kurventyp: linear durch 0, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: linear, Gewichtung 1) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### **Störungen:**

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

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

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

**Ca**

**Analysengeräte und Zubehör:**

2 Compact IC Flex- Anlagen Fa. Metrohm, bestehend aus:  
 Compact IC Flex 1 Anionen mit MSM Suppressor und MCS-Suppressor  
 Compact IC Flex 2 Kationen  
 IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor  
 Probenröhrchen mit Durchstichdeckel  
 Säulen:  
 a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5  
 b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard  
 2 Metrosep RP-Guard  
 Probenschleifen:  
 a. Anionen: 20 µl  
 b. Kationen: 50 µl  
 Software: MagIC-Net3.1

**Chemikalien:**

Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>, 1 M

**Lösungen:**

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 10 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

**Eichung/Standards:**

Stammlösungen:

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

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH<sub>4</sub>-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.  
 => 0,01 g/l K, NH<sub>4</sub>, Na, Ca, Mg.

Haltbarkeit:

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

<u>Kontrollstandard</u>	
K1IC:	2,0 mg/l Ca
K2IC:	0,1 mg/l Ca

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S29.1) mit insgesamt 18 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung II und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

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

**Ca**

**Durchführung:**

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

**Qualitätskontrolle:**

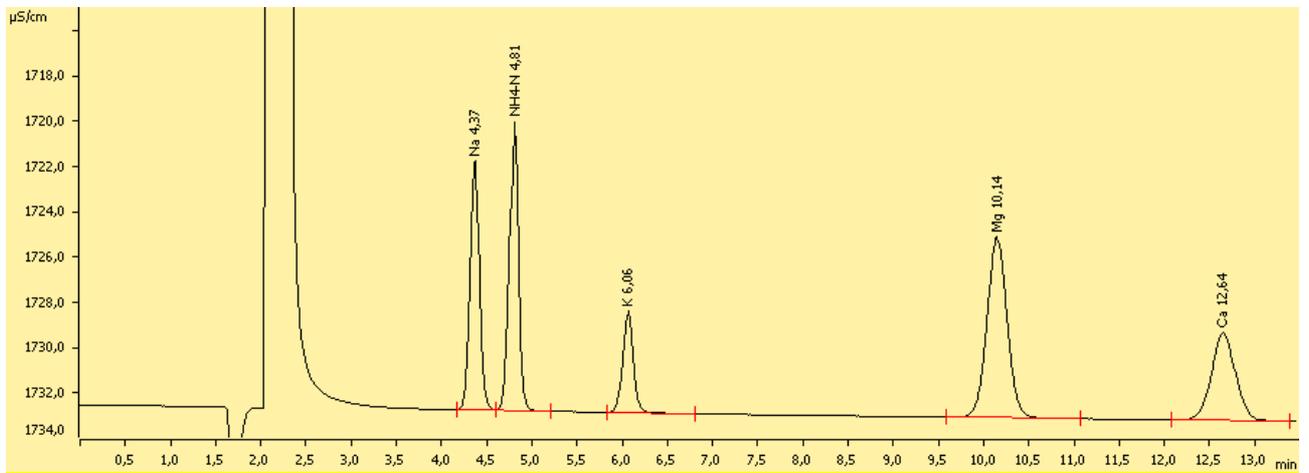
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l Ca), K2IC (0,1 mg/l Ca), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC)
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE3IC 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)	CaCagesICP19.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2019

## C A L C I U M

Ca

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D11.1.6.2, D11.1.6.3
HFA-Code	D;4;2;2;1;-1;0 (315,887 nm axial), D;4;1;2;1;-1;0 (315,887 nm radial)

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

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

### **Störungen:**

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICP6.1	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)	CaCagesICP19.2	2

**Ca**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
 Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle  
 PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)  
 Rechner mit Software QTEGRA  
 5000 ml Varipette, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA  
 Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard  
 Dilutor der Fa. Hamilton

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
 Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP19.2	3

**Ca**

ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 200 µg/l Pb und Zn, 2 mg/l Mn, Na, S und Ti, 5 mg/l Fe, K und Mg, 10 mg/l P, 200 mg/l Al und 20 mg/l Ca.

Standardlösung KW 2: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1,25 ml des 10 g/l Ca enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 500 µg/l Pb und Zn, 1 mg/l Ti, 2 mg/l Ba und Mg, 8 mg/l P, 10 mg/l Fe, Mn und Na, 100 mg/l Al, 50 mg/l K und 50 mg/l Ca.

Standardlösung KW 3: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,0125 ml des 10 g/l Ca enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 200 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 1000 µg/l Pb und Zn, 0,5 mg/l Al und Ca, 1 mg/l Mn, 5 mg/l Ti, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K und Mg, 200 mg/l Fe.

Standardlösung KW 4: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,25 ml des 10 g/l Ca enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 400 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 2000 µg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na und P, 5 mg/l S, 10 mg/l Ca und Ti, 20 mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 100 mg/l, Ca.

Standardlösung KW 5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 2,5 ml des 10 g/l Ca enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP19.2	4

**Ca**

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

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

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

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

### **Durchführung:**

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

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

### Qualitätskontrolle:

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

**Ca**

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %

### Auswertung/Datendokumentation:

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

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Ca</b>	<b>Cages</b>	<b>ICP(sim)</b>	<b>CaCagesICP19.2</b>	<b>6</b>

**Ca**

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

## CALCIUM

Ca

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

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

**Ca**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Rechner mit Software iTeva  
 Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 5 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

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

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

**Ca**

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

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> (30 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt.

Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 180 µl HNO<sub>3</sub> konz. pro 6 ml Probe versetzt.

**Achtung:** Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03. Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

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

### **Qualitätskontrolle:**

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

**Ca**

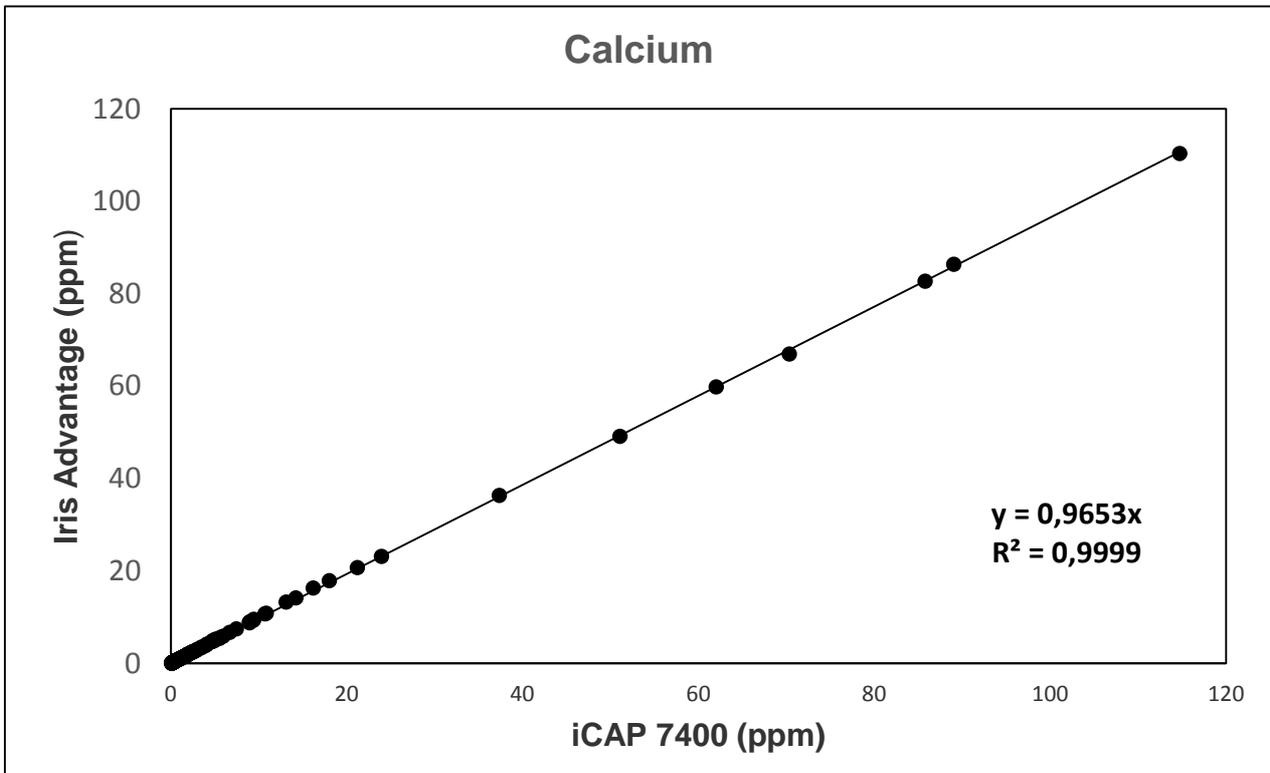
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Al-Bilanz	QAIB1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz 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 % Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte Abweichung 10 % Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte Abweichung 10 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400**

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

**Ca**

Anhang Nr.

1

für

Ca

Cages

ICP(sim)

CaCagesICP20.1

Ca

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

## CALCIUM

Ca

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG1.1, AKH3.1, AKT2.1	0,001	0,005	125

geeignet für:

Boden	AKE1.1, AKEG1.1, AKT2.1
Humus	AKEG1.1, AKH3.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

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

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

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

**Ca**

**Analysengeräte und Zubehör:**

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Rechner mit Software iTeva  
 Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und  
 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml-Messkolben aus Glas

**Chemikalien:**

keine

**Lösungen:**

keine

**Eichung/Standards:**

Stammlösungen:

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

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

Standardlösungen:

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

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Ca
AKE 1	20,0 mg/l Ca
AKE 2	50,0 mg/l Ca
AKE 3	100,0 mg/l Ca
AKE 4	10,0 mg/l Ca

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

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

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

**Ca**

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

### **Durchführung:**

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

AKEG-Perkolate werden mit 180 µl 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolutionslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. auf 100 ml).

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

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

### **Qualitätskontrolle:**

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

**Ca**

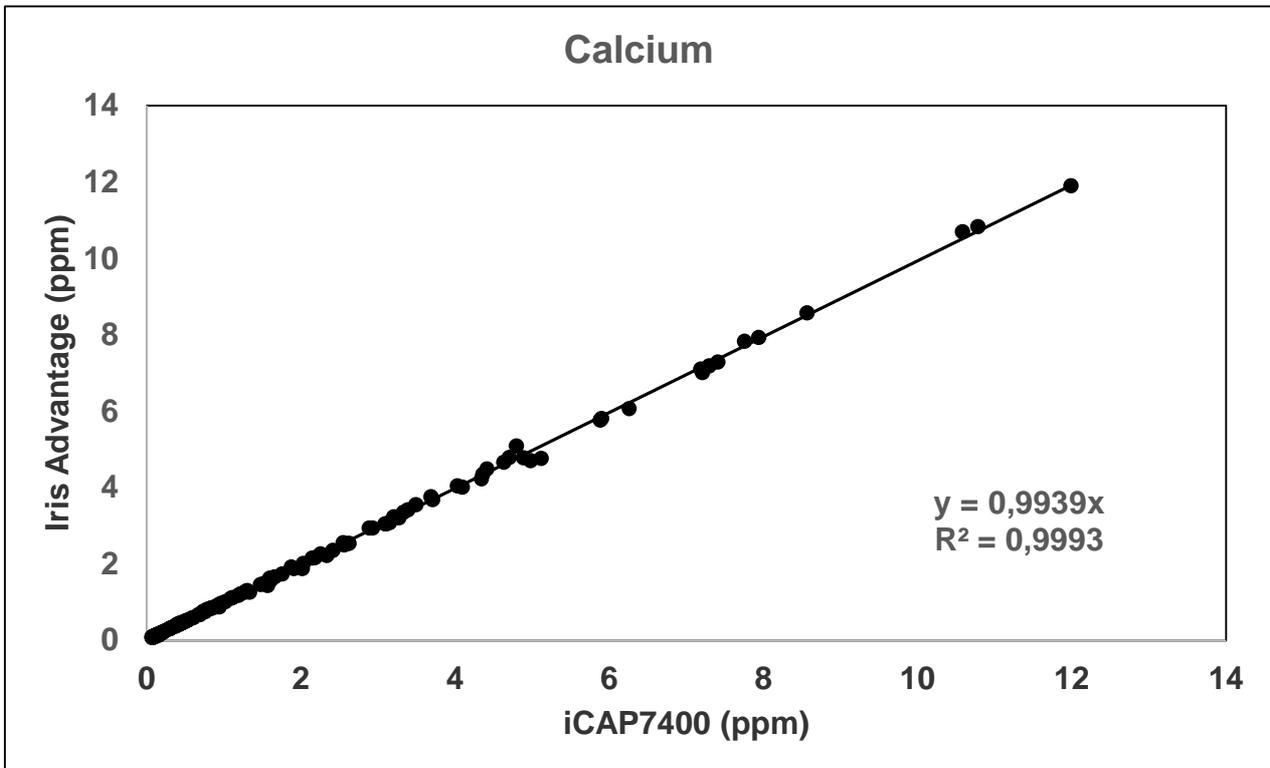
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K5; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards Harste30-50, BZE-THUE, Solling0-10, Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte Abweichung 10 % - 15 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400**

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

**Ca**

Anhang Nr.

1

für

Ca

Cages

ICP(sim)

CaCagesICP21.1

Ca

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

## CALCIUM

**Ca**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1	0,0003	0,001	200

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

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

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

### **Störungen:**

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

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

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

**Ca**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

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

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Ca	Cages	ICP(sim)	CaCagesICP22.1	3

Ca

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

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

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

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

**Ca**

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

**Qualitätskontrolle:**

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

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

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

## C A D M I U M

**Cd**

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

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.6.4
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;0;

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

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

### **Störungen:**

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

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

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

**Cd**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

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

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP22.1	3

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

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

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

**Cd**

Zur Herstellung der Blindlösung der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

**Cd**

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

**Qualitätskontrolle:**

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

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

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2016

## C A D M I U M

**Cd**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	0,42	1,4	500

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D9.1.5.1
HFA-Code	D:4;1;2;-1;-1;0;

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

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

### **Störungen:**

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

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

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

**Cd**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:  
 ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP24.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	200 µg/l Cd

**Cd**

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

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K23; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP(sim)	CdCdgesICP24.1	4

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Cd**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS1.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## C A D M I U M

**Cd**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW2.1, OAKWEG3.1	0,002	0,007	150

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D9.1.6.7
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülonen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS1.1	2

**Cd**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

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

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

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

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO<sub>3</sub> und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =

40ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =

10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO<sub>3</sub> im 1000 ml Glas- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H<sub>2</sub>O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS1.1	3

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO<sub>3</sub> in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H<sub>2</sub>O auffüllen.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cd: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cd  
 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cd
KWSM1	0,1 µg/l Cd
KWSM2	0,2 µg/l Cd
KWSM3	0,5 µg/l Cd
KWSM4	1 µg/l Cd
KWSM5	2 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>
K24MS 5 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	OAKWSM	OAKWEGSM
Element:	Cd	Cd
Masse:	110,9042	110,9042
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG 0,14 - 3000	BG – OMG 0,35 - 7500
<u>Standards:</u>	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS1.1	4

<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
---------------------	--	--

**Cd**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

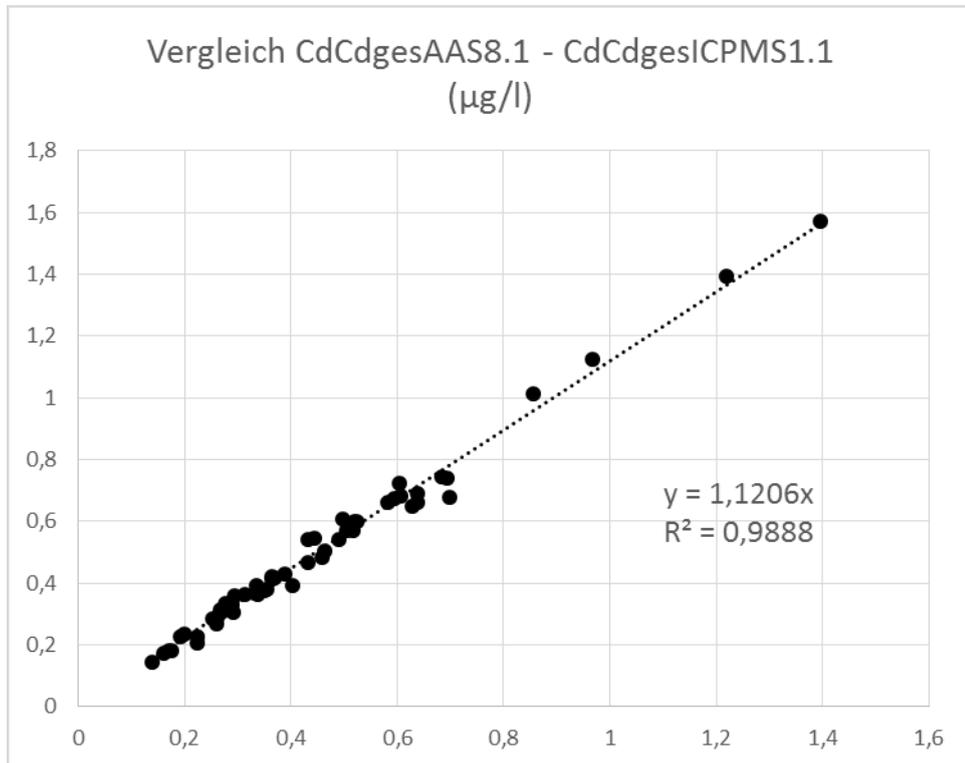
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	ISE974, BZE-SAC, NFBVH; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Königswasser-Auflösungs-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cd**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS1.1
----	-------	--------	-----------------

Cd

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS2.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## C A D M I U M

**Cd**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL	0,001	0,003	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D9.1.4.6
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS2.1	2

**Cd**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

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

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

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

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =

40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =

10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS2.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S31.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cd
Wasser SM1	0,5 µg/l Cd
Wasser SM2	1 µg/l Cd
Wasser SM3	2 µg/l Cd
Wasser SM4	5 µg/l Cd
Wasser SM5	10 µg/l Cd
Wasser SM6	20 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>
K25MS 10 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	WasserSM-1
Element:	Cd
Masse:	110,9042
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,003 - 100
<u>Standards:</u>	Wasser SM0
	Wasser SM1
	Wasser SM2
	Wasser SM3
	Wasser SM4
	Wasser SM5
	Wasser SM6
	Wasser SM7

**Cd**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS2.1	4

Bemerkungen:	Kollisions/Reaktionszelle: Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
--------------	---

**Cd**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

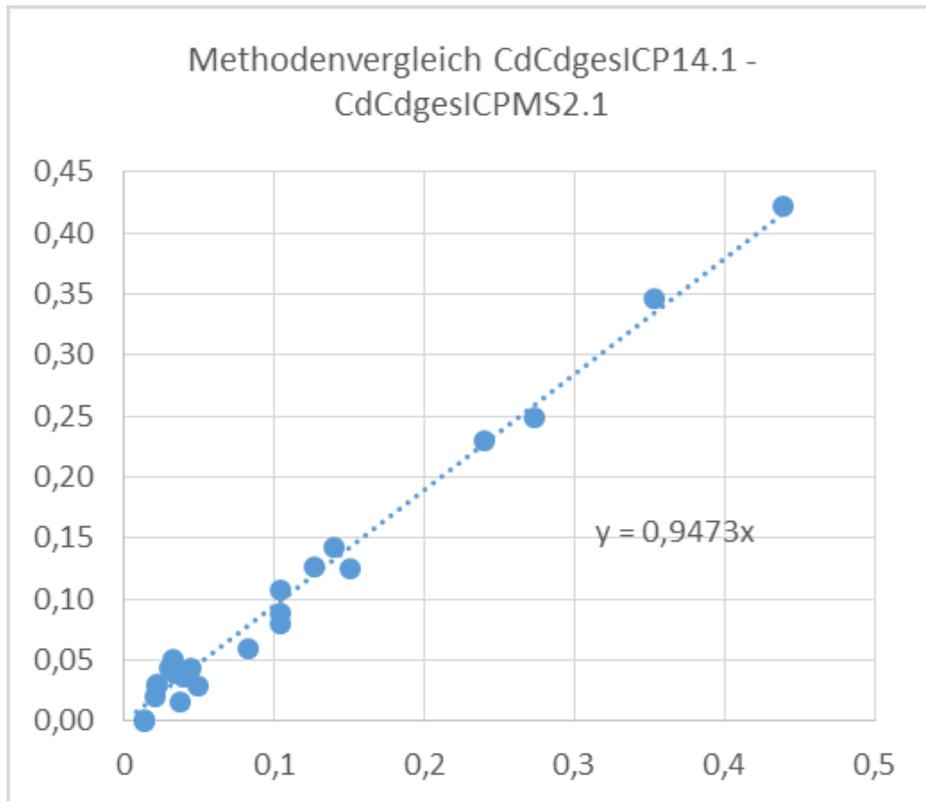
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cd**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS2.1
----	-------	--------	-----------------

Cd

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2019

## C A D M I U M

Cd

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,0012	0,004	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D9.1.6.7
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülonen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und Standardzusammen- setzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS4.1	2

**Cd**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

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

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

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

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =

40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =

10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS4.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Cd auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cd
DAN SM1	0,5 µg/l Cd
DAN SM2	1 µg/l Cd
DAN SM3	2 µg/l Cd
DAN SM4	5 µg/l Cd
DAN SM5	10 µg/l Cd
DAN SM6	20 µg/l Cd

<u>Kontrollstandard</u>
K26MS 2 µg/l Cd

<u>Methode:</u>	DANSM-1
Element:	Cd
Masse:	110,9042
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,008 - 200
<u>Standards:</u>	DAN SM0 DAN SM1 DAN SM2 DAN SM3 DAN SM4 DAN SM5 DAN SM6 DAN SM7

**Cd**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS4.1	4

Bemerkungen:	Kollisions/Reaktionszelle: Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
--------------	---

**Cd**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

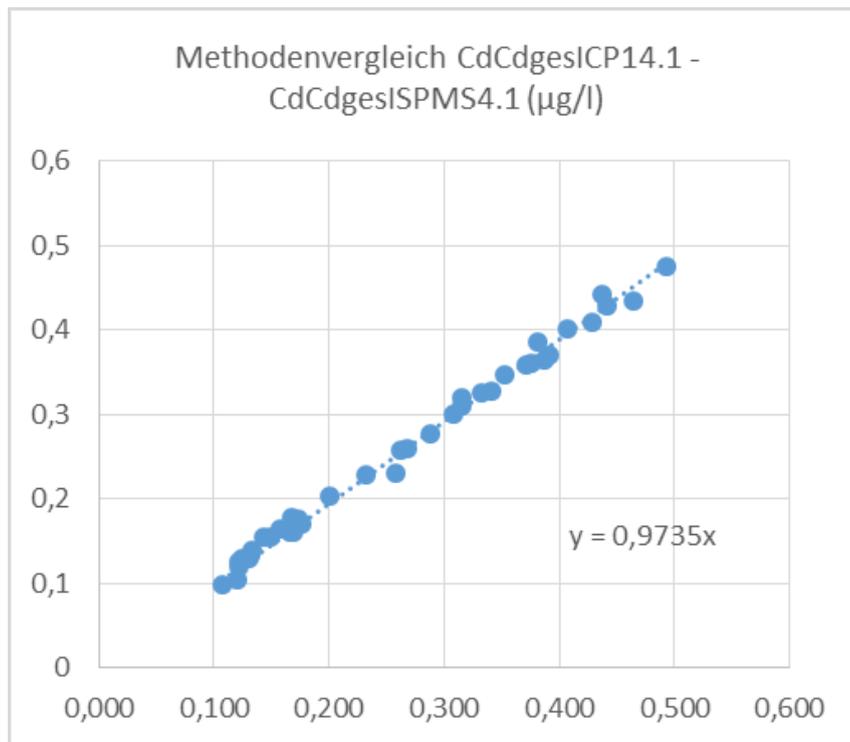
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cd**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cd	Cdges	ICP-MS	CdCdgesICPMS4.1
----	-------	--------	-----------------

Cd

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Cl	Cl	IC	CICIIC2.3	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 1.6.2014

## CHLORID

Cl

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,003	0,009	16,5

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1
HFA	D13.2.4.1
HFA-Code	0714102

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

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Anionen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Anionen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine Natriumcarbonat/Hydrogencarbonatlösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein sogenannter Suppressor zwischengeschaltet, der durch Austausch der Natriumionen gegen Protonen das stark leitende Natriumhydrogencarbonat in die wenig dissoziierte Kohlensäure, und die Natriumsalze der zu bestimmenden Anionen in deren stark leitende Mineralsäuren umwandelt. Zusätzlich wird durch einen CO<sub>2</sub>-Suppressor der CO<sub>2</sub>-Peak minimiert. Diese stark leitenden Mineralsäuren der zu bestimmenden Anionen werden sehr empfindlich in einer Leitfähigkeitsmesszelle detektiert. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Anions geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich und den niedrigen Messbereich (unterschiedliche quadratische Gleichungen) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### **Störungen:**

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Anionensäule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.2

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten Sammelanhang S17.4: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC2.2	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	CICIC2.3	-	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

CO<sub>2</sub>-Suppressor 853

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

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

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

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

### Chemikalien:

Natriumhydrogencarbonat, NaHCO<sub>3</sub>

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

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

### Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 l-Messkolben werden 0,678 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sowie 0,084 g Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: a. 1 Liter H<sub>2</sub>O demin. reinst werden mit 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. und 2,52 g Oxalsäure versetzt.

b. H<sub>2</sub>O demin. reinst

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

1 g/l Cl: 1 g/l Chlorid als Natriumchlorid => 1 g/l Cl

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

⇒ 0,01 g/l SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, und 0,005 g/l Cl, F

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Cl	Cl	IC	CICIIC2.3	-	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 S17.4) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung I, und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.2 beschrieben.

**Qualitätskontrolle:**

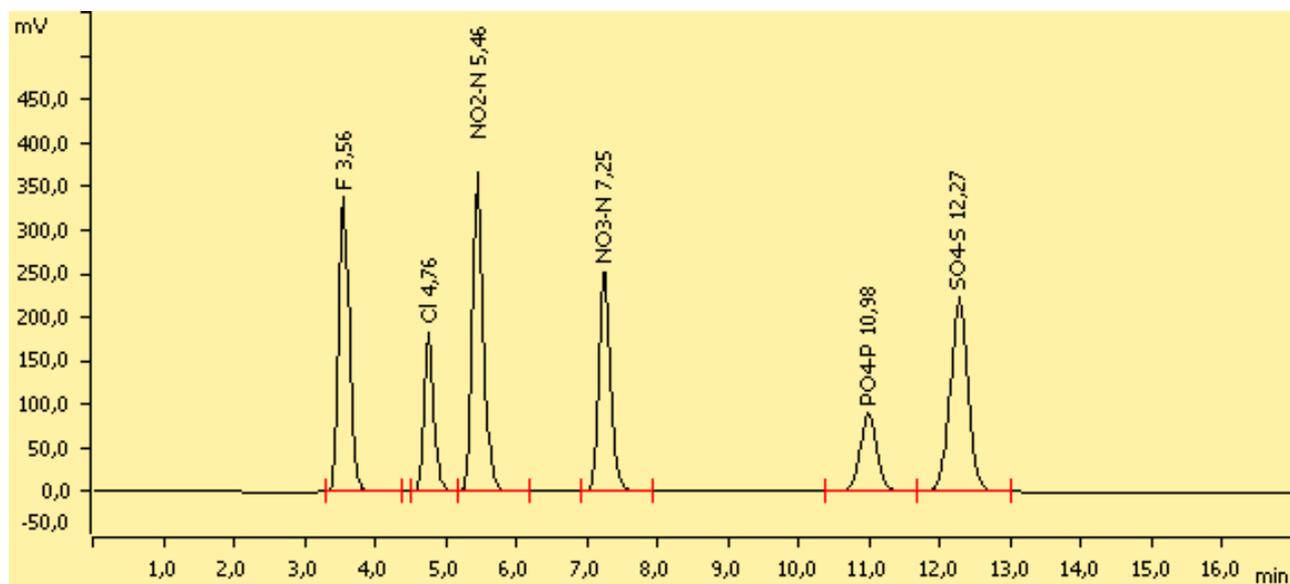
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l Cl), K2IC (0,1 mg/l Cl), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC)
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC 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:**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Cl	Cl	IC	CICIIC3.1	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 20.12.2015

## CHLORID

Cl

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,002	0,008	15,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 u. 2
HFA	D13.2.4.1
HFA-Code	D;7;1;4;1;-1;2;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Anionen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Anionen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine Natriumcarbonat/ Hydrogencarbonatlösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein 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 1,00 ppm) wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (Kurventyp: Kubisch, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: Kubisch Gewichtung 1/Konzentration) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### Störungen:

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten Sammelanhang S29.1: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC3.1	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	CICIC3.1	-	2

**Cl**

### Analysengeräte und Zubehör:

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

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

Compact IC Flex 2 Kationen

IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

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

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

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software: MagIC-Net3.1

### Chemikalien:

Natriumhydrogencarbonat, NaHCO<sub>3</sub>

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

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

Oxalsäuredihydrat, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O

### Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 l-Messkolben werden 0,678 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> , sowie 0,084 g Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: 1 Liter H<sub>2</sub>O demin. reinst werden mit 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. und 0,27g Oxalsäure versetzt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

1 g/l Cl: 1 g/l Chlorid als Natriumchlorid => 1 g/l Cl

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

⇒ 0,01 g/l SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, und 0,005 g/l Cl, F

#### Haltbarkeit:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Cl	Cl	IC	CICIIC3.1	-	3

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

**Cl**

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S29.1) mit insgesamt 18 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung I, und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

### **Durchführung:**

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

### **Qualitätskontrolle:**

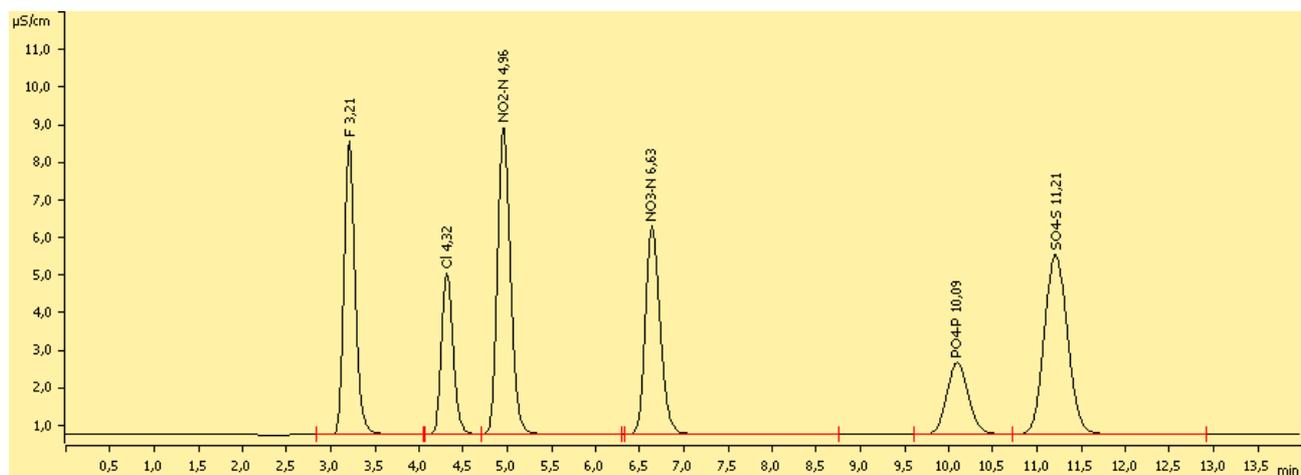
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

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

## Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP22.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1	0,226	0,762	150

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D15.1.6.5
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP22.1	2

Co

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

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

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP22.1	3

<u>Standards</u>	
KW 0	0 µg/l Co
KW 1	100 µg/l Co
KW 2	200 µg/l Co
KW 3	500 µg/l Co
KW 4	300 µg/l Co
KW 5	400 µg/l Co
KW 6	600 µg/l Co
KW 7	800 µg/l Co
KW 8	1000 µg/l Co

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

<u>Methode:</u>	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus
Element:	Co
Wellenlänge:	230.786
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 5  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 2

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP22.1	4

**Co**

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP24.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2016

## K O B A L T

**Co**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	1,4	4,5	4000

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D15.1.5.4
HFA-Code	D:4;1;2;-1;-1;1;

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

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

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP24.1	2

**Co**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:  
 ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
EDTA 0	0 µg/l Co
EDTA 1	200 µg/l Co
EDTA 2	500 µg/l Co
EDTA 3	2000 µg/l Co
EDTA 4	4000 µg/l Co
EDTA 5	1000 µg/l Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP24.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	500 µg/l Co

**Co**

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
Element:	Co
Wellenlänge:	230.786
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	EDTA 0 EDTA 1 EDTA 2 EDTA 3 EDTA 4 EDTA 5
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 5  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: 4 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 15 Pixelanzahl: 2

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K23; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP(sim)	CoCogesICP24.1	4

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Co**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS1.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## K O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW2.1, OAKWEG3.1	0,002	0,006	700

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D15.1.6.9
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS1.1	2

Co

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific  
 Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop  
 Rechner mit Software QTegra  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA  
 1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur  
 Salzsäure (HCl) 37% p.A.  
 ICAP Q/RQ TUNE solution  
 ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution  
 Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:  
 Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =  
 100 ml HNO<sub>3</sub> und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:  
 Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =  
 40ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:  
 Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =  
 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:  
 Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) =  
 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO<sub>3</sub> im 1000 ml Glas- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.  
 Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H<sub>2</sub>O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:  
 Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS1.1	3

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO<sub>3</sub> in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H<sub>2</sub>O auffüllen.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Co
KWSM1	20 µg/l Co
KWSM2	1 µg/l Co
KWSM3	2 µg/l Co
KWSM4	5 µg/l Co
KWSM5	10 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>
K24MS 5 µg/l Co

<u>Methode:</u>	OAKWSM	OAKWEGSM
Element:	Co	Co
Masse:	58,9332	58,9332
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG 0,12 - 14000	BG – OMG 0,3 - 35000
<u>Standards:</u>	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS1.1	4

<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
---------------------	--	--

**Co**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

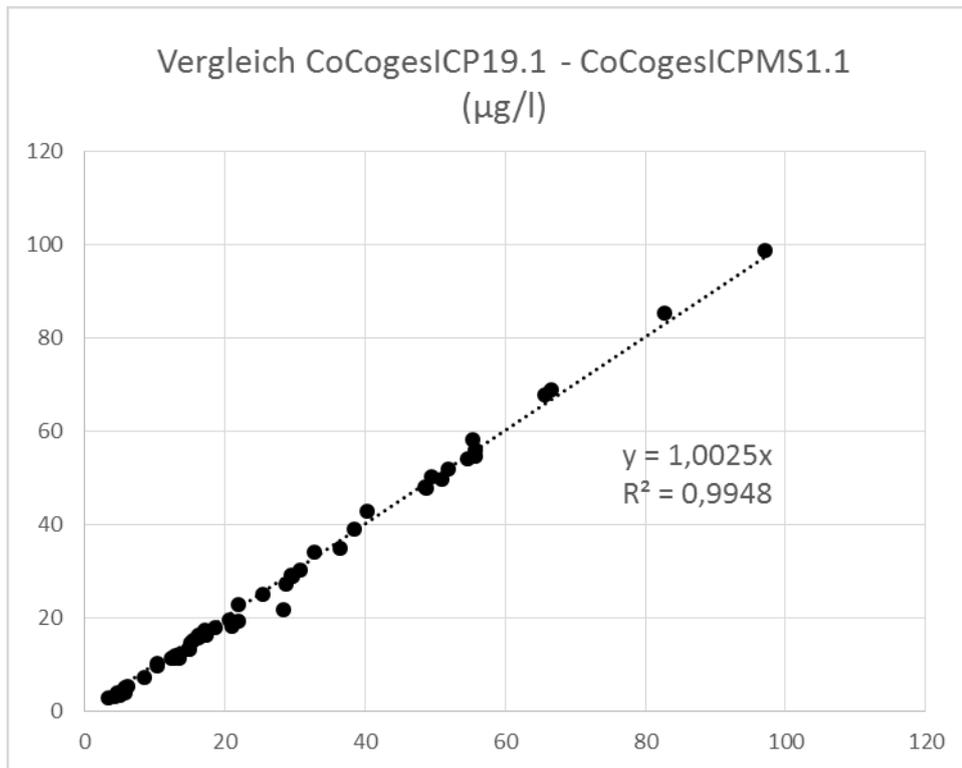
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	ISE974, BZE-SAC, NFBVH; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Königswasser-Auflösungs-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Co**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS1.1
----	-------	--------	-----------------

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS2.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## C O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL	0,002	0,007	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D15.1.4.5
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS2.1	2

Co

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific  
 Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop  
 Rechner mit Software QTegra  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA  
 2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur  
 Salzsäure (HCl) 37% p.A.  
 ICAP Q/RQ TUNE solution  
 ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution  
 Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:  
 Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =  
 100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:  
 Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =  
 40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:  
 Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =  
 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:  
 Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =  
 5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.  
 Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS2.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Co
Wasser SM1	0,5 µg/l Co
Wasser SM2	1 µg/l Co
Wasser SM3	2 µg/l Co
Wasser SM4	5 µg/l Co
Wasser SM5	10 µg/l Co
Wasser SM6	20 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>
K25MS 20 µg/l Co

<u>Methode:</u>	WasserSM-1
Element:	Co
Masse:	58,9332
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,007 - 100
<u>Standards:</u>	Wasser SM0 Wasser SM1 Wasser SM2 Wasser SM3 Wasser SM4 Wasser SM5 Wasser SM6 Wasser SM7

**Co**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS2.1	4

<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
---------------------	--

**Co**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

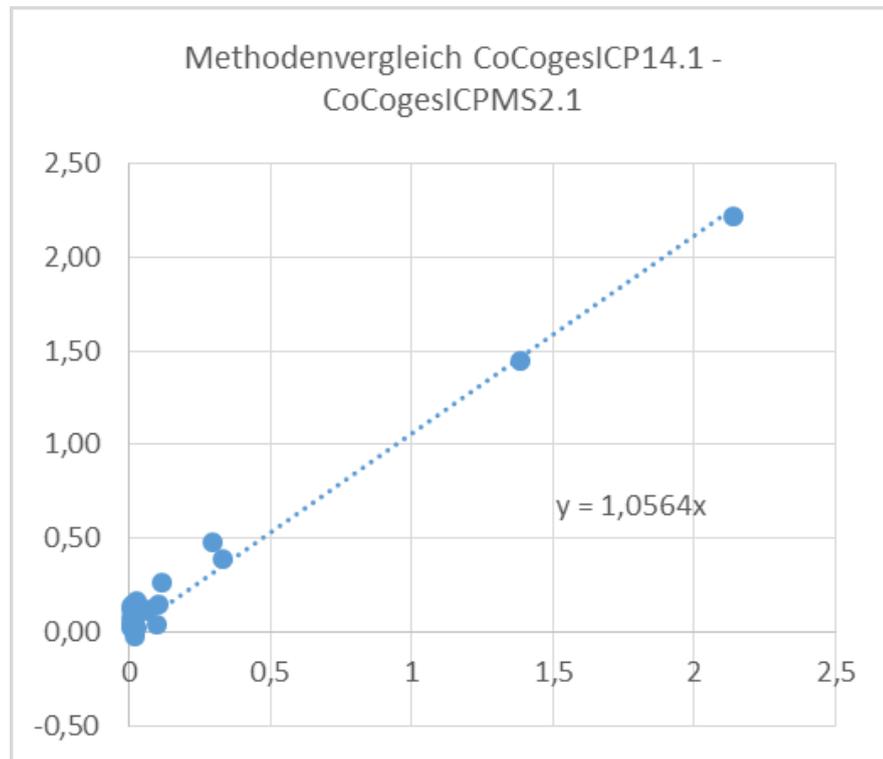
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Co**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS2.1
----	-------	--------	-----------------

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2019

## C O B A L T

Co

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,003	0,008	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D15.1.6.9
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS4.1	2

Co

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific  
 Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop  
 Rechner mit Software QTegra  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA  
 2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur  
 Salzsäure (HCl) 37% p.A.  
 ICAP Q/RQ TUNE solution  
 ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution  
 Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:  
 Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =  
 100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

#### FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =  
 40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =  
 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =  
 5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.  
 Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS4.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Co auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Co
DAN SM1	0,5 µg/l Co
DAN SM2	1 µg/l Co
DAN SM3	2 µg/l Co
DAN SM4	5 µg/l Co
DAN SM5	10 µg/l Co
DAN SM6	20 µg/l Co

<u>Kontrollstandard</u>
K26MS 5 µg/l Co

<u>Methode:</u>	DANSM-1
Element:	Co
Masse:	58,9332
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,016 - 200
<u>Standards:</u>	DAN SM0 DAN SM1 DAN SM2 DAN SM3 DAN SM4 DAN SM5 DAN SM6 DAN SM7

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS4.1	4

Bemerkungen:	Kollisions/Reaktionszelle: Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
--------------	---

**Co**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

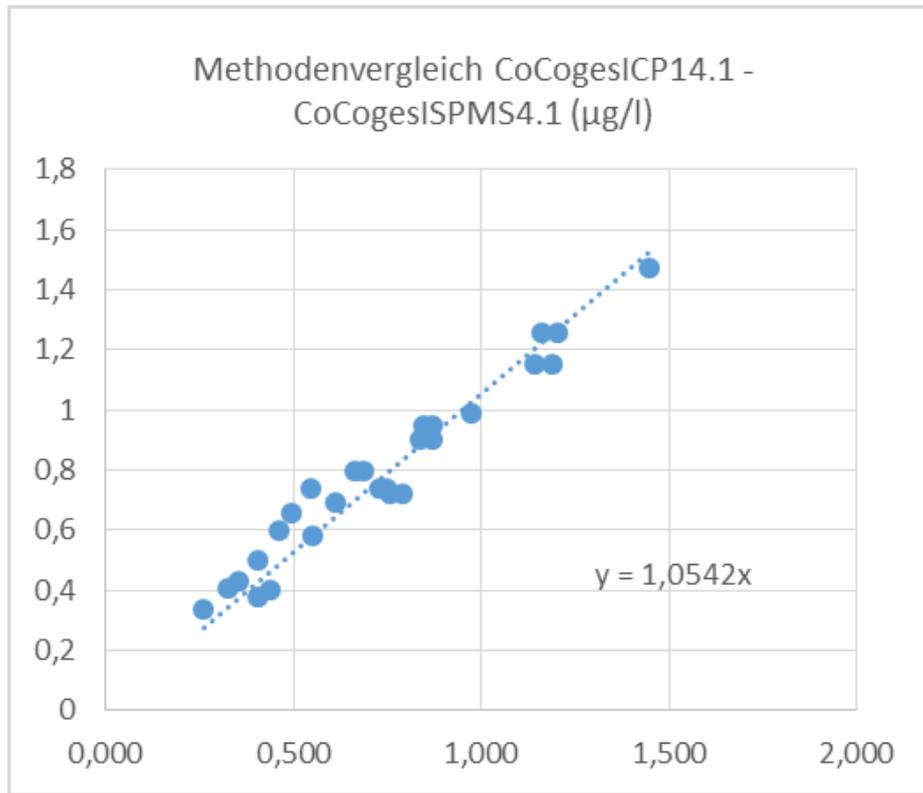
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Co**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Co	Coges	ICP-MS	CoCogesICPMS4.1
----	-------	--------	-----------------

Co

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP22.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1	0,66	2,20	1500

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D14.1.6.5
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP22.1	2

**Cr**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

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

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Cr <sub>ges</sub>	ICP(sim)	CrCr <sub>ges</sub> ICP22.1	3

<u>Standards</u>	
KW 0	0 µg/l Cr
KW 1	100 µg/l Cr
KW 2	200 µg/l Cr
KW 3	300 µg/l Cr
KW 4	500 µg/l Cr
KW 5	600 µg/l Cr
KW 6	800 µg/l Cr
KW 7	1000 µg/l Cr
KW 8	1500 µg/l Cr

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

<u>Methode:</u>	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus
Element:	Cr
Wellenlänge:	267.716
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Cr

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP22.1	4

**Cr**

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP24.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2016

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	2,3	7,2	4000

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D14.1.5.4
HFA-Code	D:4;1;2;-1;-1;0;

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

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

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP24.1	2

**Cr**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn:  
 ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
EDTA 0	0 µg/l Cr
EDTA 1	4000 µg/l Cr
EDTA 2	1000 µg/l Cr
EDTA 3	500 µg/l Cr
EDTA 4	2000 µg/l Cr
EDTA 5	200 µg/l Cr

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP24.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	500 µg/l Cr

**Cr**

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
Element:	Cr
Wellenlänge:	205.560
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	EDTA 0 EDTA 1 EDTA 2 EDTA 3 EDTA 4 EDTA 5
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 5  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: 7 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K23; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP(sim)	CrCrgesICP24.1	4

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Cr**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS1.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW2.1, OAKWEG3.1	0,009	0,027	700

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D14.1.6.8
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülonen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS1.1	2

**Cr**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

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

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

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

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO<sub>3</sub> und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =

40ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =

10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO<sub>3</sub> im 1000 ml Glas- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H<sub>2</sub>O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS1.1	3

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO<sub>3</sub> in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H<sub>2</sub>O auffüllen.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, in die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cr
KWSM1	20 µg/l Cr
KWSM2	50 µg/l Cr
KWSM3	2 µg/l Cr
KWSM4	5 µg/l Cr
KWSM5	10 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>
K24MS 5 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	OAKWSM	OAKWEGSM
Element:	Cr	Cr
Masse:	51,9405	51,9405
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG 0,54 - 14000	BG – OMG 1,35 - 35000
<u>Standards:</u>	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS1.1	4

<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
---------------------	--	--

**Cr**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

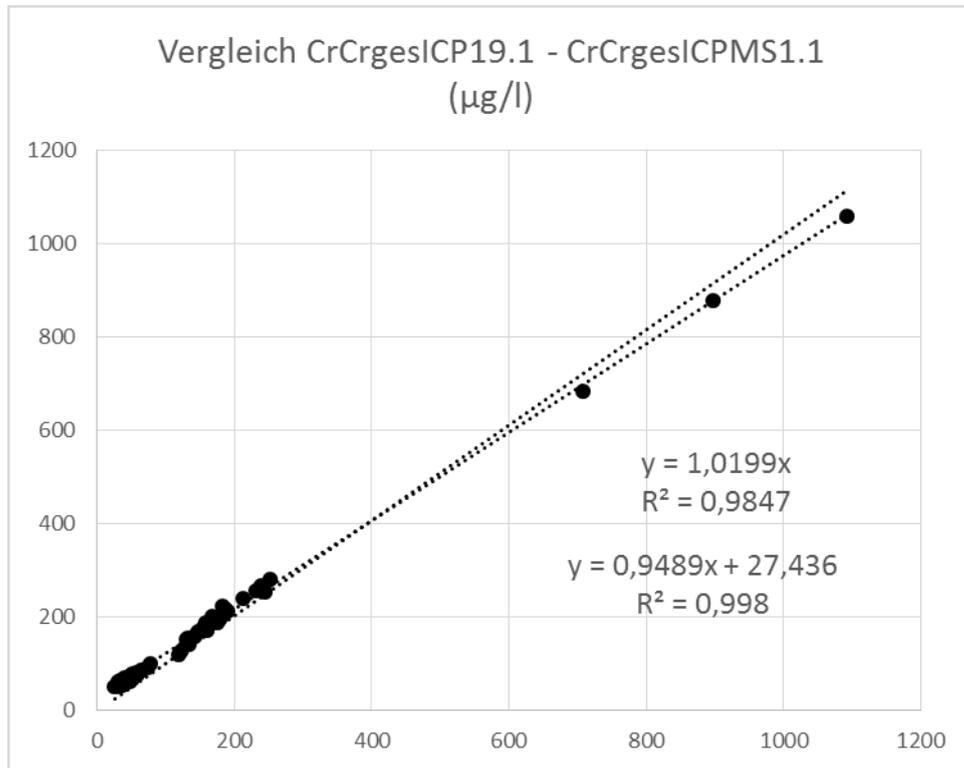
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	ISE974, BZE-SAC, NFBVH; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Königswasser-Auflösungs-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cr**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS1.1
----	-------	--------	-----------------

Cr

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS2.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL	0,01	0,031	1000

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D14.1.4.6
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS2.1	2

**Cr**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific  
 Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop  
 Rechner mit Software QTegra  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA  
 2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur  
 Salzsäure (HCl) 37% p.A.  
 ICAP Q/RQ TUNE solution  
 ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution  
 Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:  
 Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =  
 100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

#### FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =  
 40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =  
 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =  
 5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.  
 Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS2.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S31.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cr
Wasser SM1	0,5 µg/l Cr
Wasser SM2	1 µg/l Cr
Wasser SM3	2 µg/l Cr
Wasser SM4	5 µg/l Cr
Wasser SM5	10 µg/l Cr
Wasser SM6	20 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>
K25MS 20 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	WasserSM-1
Element:	Cr
Masse:	51,9405
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,031 - 100
<u>Standards:</u>	Wasser SM0 Wasser SM1 Wasser SM2 Wasser SM3 Wasser SM4 Wasser SM5 Wasser SM6 Wasser SM7

**Cr**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS2.1	4

Bemerkungen:	Kollisions/Reaktionszelle: Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
--------------	---

**Cr**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

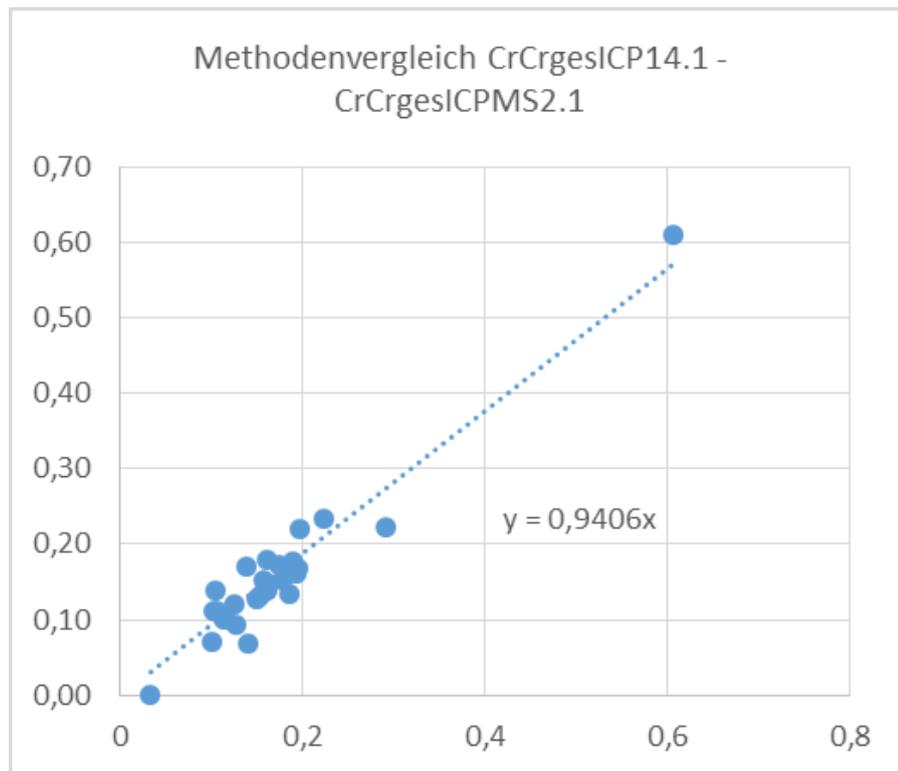
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cr**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS2.1
----	-------	--------	-----------------

Cr

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2019

## C H R O M

Cr

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,004	0,013	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D14.1.6.8
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS4.1	2

**Cr**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

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

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

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

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =

40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =

10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS4.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Cr auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cr
DAN SM1	0,5 µg/l Cr
DAN SM2	1 µg/l Cr
DAN SM3	2 µg/l Cr
DAN SM4	5 µg/l Cr
DAN SM5	10 µg/l Cr
DAN SM6	20 µg/l Cr

<u>Kontrollstandard</u>
K26MS 5 µg/l Cr

<u>Methode:</u>	DANSM-1
Element:	Cr
Masse:	51,9405
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,026 - 200
<u>Standards:</u>	DAN SM0 DAN SM1 DAN SM2 DAN SM3 DAN SM4 DAN SM5 DAN SM6 DAN SM7

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS4.1	4

Bemerkungen:	Kollisions/Reaktionszelle: Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
--------------	---

**Cr**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

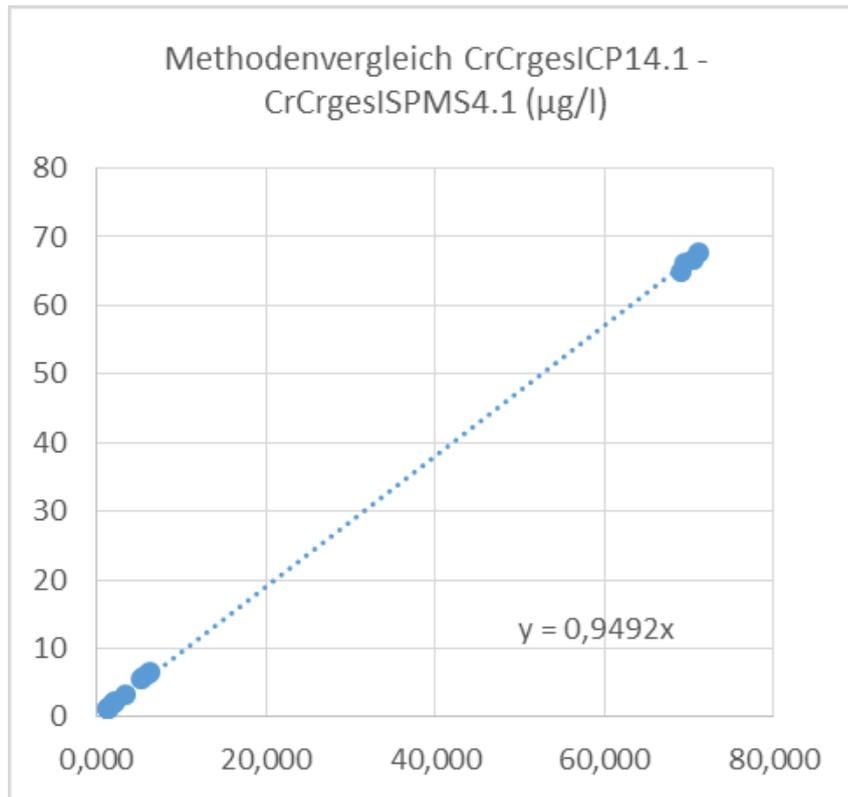
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cr**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cr	Crges	ICP-MS	CrCrgesICPMS4.1
----	-------	--------	-----------------

Cr

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP22.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1	0,9	2,94	1500

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D32.1.6.3
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;0;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP22.1	2

**Cu**

### **Analysengeräte und Zubehör:**

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### **Chemikalien:**

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### **Lösungen:**

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

### **Eichung/Standards:**

#### **Stammlösungen:**

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

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

Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### **Standardlösungen:**

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

### **Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP22.1	3

<u>Standards</u>	
KW 0	0 µg/l Cu
KW 1	100 µg/l Cu
KW 2	200 µg/l Cu
KW 3	300 µg/l Cu
KW 4	400 µg/l Cu
KW 5	600 µg/l Cu
KW 6	800 µg/l Cu
KW 7	1000 µg/l Cu
KW 8	1500 µg/l Cu

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

<u>Methode:</u>	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus
Element:	Cu
Wellenlänge:	324.754
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	Blank KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1

Cu

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP22.1	4

**Cu**

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP24.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.07.2016

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
EXTEDTA1.1	9,9	29,8	4000

geeignet für:

Boden	EXTEDTA1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D32.1.5.1
HFA-Code	D:4;1;2;-1;-1;0;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP24.1	2

**Cu**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

0,1 m EDTA-Lösung: in einen 1 l-Kolben wird eine Ampulle 0,1 molare Titriplex III Lösung gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn:  
 ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
EDTA 0	0 µg/l Cu
EDTA 1	200 µg/l Cu
EDTA 2	4000 µg/l Cu
EDTA 3	1000 µg/l Cu
EDTA 4	500 µg/l Cu
EDTA 5	2000 µg/l Cu

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP24.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K23	500 µg/l Cu

**Cu**

<u>Methode:</u>	EXTEDTA1.1
Element:	Cu
Wellenlänge:	324.754
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG
<u>Standards:</u>	EDTA 0 EDTA 1 EDTA 2 EDTA 3 EDTA 4 EDTA 5
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 19 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 2

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Extraktionslösung in 100 ml Glaskolben angesetzt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S28.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K23; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Solling0-10; erlaubte Abweichung 10 %.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP(sim)	CuCugesICP24.1	4

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Cu**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS1.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## K U P F E R

**Cu**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW2.1, OAKWEG3.1	0,007	0,021	700

geeignet für:

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

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D32.1.6.10
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS1.1	2

**Cu**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific  
 Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop  
 Rechner mit Software QTegra  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA  
 1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur  
 Salzsäure (HCl) 37% p.A.  
 ICAP Q/RQ TUNE solution  
 ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution  
 Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:  
 Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =  
 100 ml HNO<sub>3</sub> und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:  
 Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =  
 40ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:  
 Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =  
 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:  
 Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) =  
 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO<sub>3</sub> im 1000 ml Glas- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.  
 Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H<sub>2</sub>O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:  
 Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm) =

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS1.1	3

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO<sub>3</sub> in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H<sub>2</sub>O auffüllen.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

Cu: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Cu  
 Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l  
 Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cu
KWSM1	5 µg/l Cu
KWSM2	10 µg/l Cu
KWSM3	20 µg/l Cu
KWSM4	1 µg/l Cu
KWSM5	2 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>
K24MS 5 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	OAKWSM	OAKWEGSM
Element:	Cu	Cu
Masse:	62,9296	62,9296
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG 0,42 - 14000	BG – OMG 1,05 - 35000
<u>Standards:</u>	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS1.1	4

<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
---------------------	--	--

**Cu**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

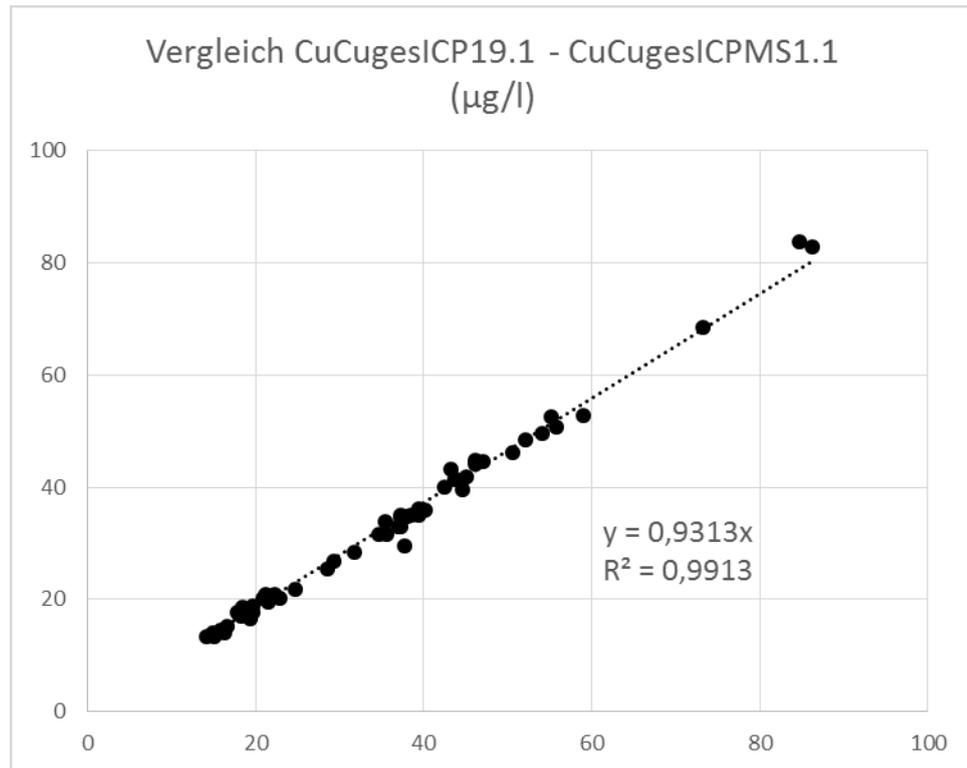
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	ISE974, BZE-SAC, NFBVH; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Königswasser-Auflösungs-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cu**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS1.1
----	-------	--------	-----------------

Cu

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS2.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL	0,004	0,011	100

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D32.1.4.7
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S31.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS2.1	2

**Cu**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific  
 Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop  
 Rechner mit Software QTegra  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA  
 2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur  
 Salzsäure (HCl) 37% p.A.  
 ICAP Q/RQ TUNE solution  
 ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution  
 Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:  
 Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =  
 100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

#### FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =  
 40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =  
 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =  
 5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.  
 Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS2.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S31.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 2 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 10 ppm Mg, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S31.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cu
Wasser SM1	0,5 µg/l Cu
Wasser SM2	1 µg/l Cu
Wasser SM3	2 µg/l Cu
Wasser SM4	5 µg/l Cu
Wasser SM5	10 µg/l Cu
Wasser SM6	20 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>
K25MS 20 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	WasserSM-1
Element:	Cu
Masse:	62,9296
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,011 - 100
<u>Standards:</u>	Wasser SM0
	Wasser SM1
	Wasser SM2
	Wasser SM3
	Wasser SM4
	Wasser SM5
	Wasser SM6
	Wasser SM7

**Cu**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS2.1	4

<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/Reaktionszelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
---------------------	--

**Cu**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S31.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

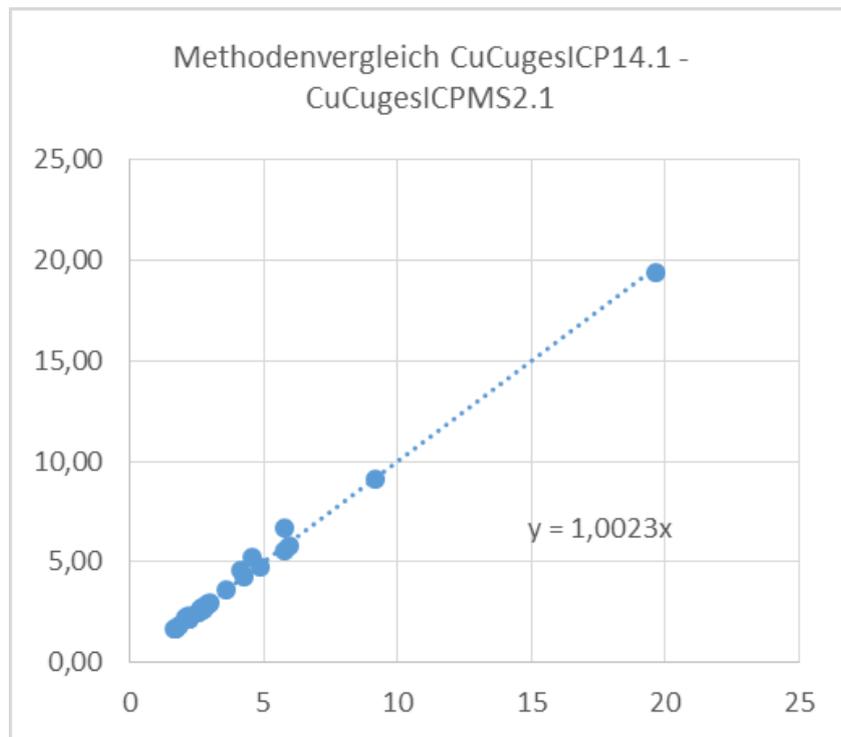
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K25MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	WasserSM1; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Wasser-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cu**

Anhang Nr. 

1
---

 für 

Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS2.1
----	-------	--------	-----------------

Cu

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.06.2019

## K U P F E R

Cu

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	0,007	0,022	700

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D32.1.6.10
HFA-Code	D;5;3;1;2;-1;0;

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang1: Methodenvergleich ICP – ICP-MS Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS4.1	2

**Cu**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

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

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

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

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA

2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 69% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =

40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =

10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =

5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS4.1	3

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Cu auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Cu
DAN SM1	0,5 µg/l Cu
DAN SM2	1 µg/l Cu
DAN SM3	2 µg/l Cu
DAN SM4	5 µg/l Cu
DAN SM5	10 µg/l Cu
DAN SM6	20 µg/l Cu

<u>Kontrollstandard</u>
K26MS 10 µg/l Cu

<u>Methode:</u>	DANSM-1
Element:	Cu
Masse:	62,9296
Messbereich	BG – OMG
[µg/l]:	0,044 - 1400
<u>Standards:</u>	DAN SM0 DAN SM1 DAN SM2 DAN SM3 DAN SM4 DAN SM5 DAN SM6 DAN SM7

**Cu**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Cu	Cuges	ICP-MS	CuCugesICPMS4.1	4

Bemerkungen:	Kollisions/Reaktionszelle: Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml
--------------	---

**Cu**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %.

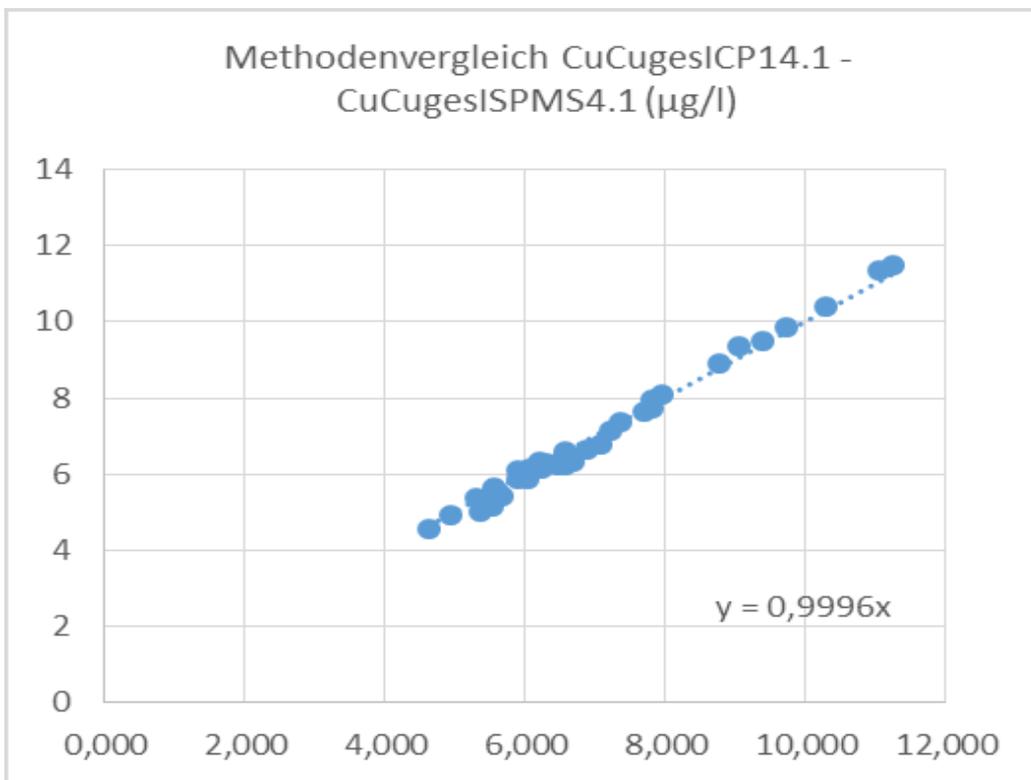
### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich zwischen ICP und ICP-MS:**

Messung der Proben einer Pflanzen-Druckaufschluss-Serie mit den beiden angegebenen Methoden

**Cu**



Anhang Nr.

1

für

Cu

Cuges

ICP-MS

CuCugesICPMS4.1

Cu

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

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 1.6.2014

## FLUORID

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,006	0,020	11,0

geeignet für:

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

F

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1
HFA	D20.2.4.1
HFA-Code	0714102

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Anionen über eine Austauschersäule getrennt und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Anionen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austausch-Prozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine Natriumcarbonat/Hydrogencarbonat-Lösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein sogenannter 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. Zusätzlich wird durch einen CO<sub>2</sub>-Suppressor der CO<sub>2</sub>-Peak minimiert. Diese stark leitenden Mineralsäuren der zu bestimmenden Anionen werden sehr empfindlich in einer Leitfähigkeitsmesszelle detektiert. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Anions geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich und den niedrigen Messbereich (unterschiedliche quadratische Gleichungen) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Anionensäule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.2

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten	Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991
Sammelanhang S17.4: Grundeichung + Geräteparameter	Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987
Gerätekurzanleitung IC2.2	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
F	F	IC	FFIC2.3	-	2

**F**

### 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

CO<sub>2</sub>-Suppressor 853

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

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

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

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

### Chemikalien:

Natriumhydrogencarbonat, NaHCO<sub>3</sub>

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

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

### Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 l Messkolben werden 0,678 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 0,084 g Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

Suppressor-Lösung: a. 1 Liter H<sub>2</sub>O demin. reinst werden mit 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. und 2,52 g Oxalsäure versetzt.

b. H<sub>2</sub>O demin. reinst

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

Stammlösung I: je 1 ml SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, und PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Stammlösung und je 0,5 ml Cl<sup>-</sup> und F<sup>-</sup>-Stammlösung werden in einen 100 ml-Meßkolben mit H<sub>2</sub>O demin auf 100 ml aufgefüllt

=> 0,01 g/l SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, und 0,005 g/l Cl, F

#### Haltbarkeit:

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

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

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

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.4) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung I und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursachen für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

F

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.2 beschrieben.

### **Qualitätskontrolle:**

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

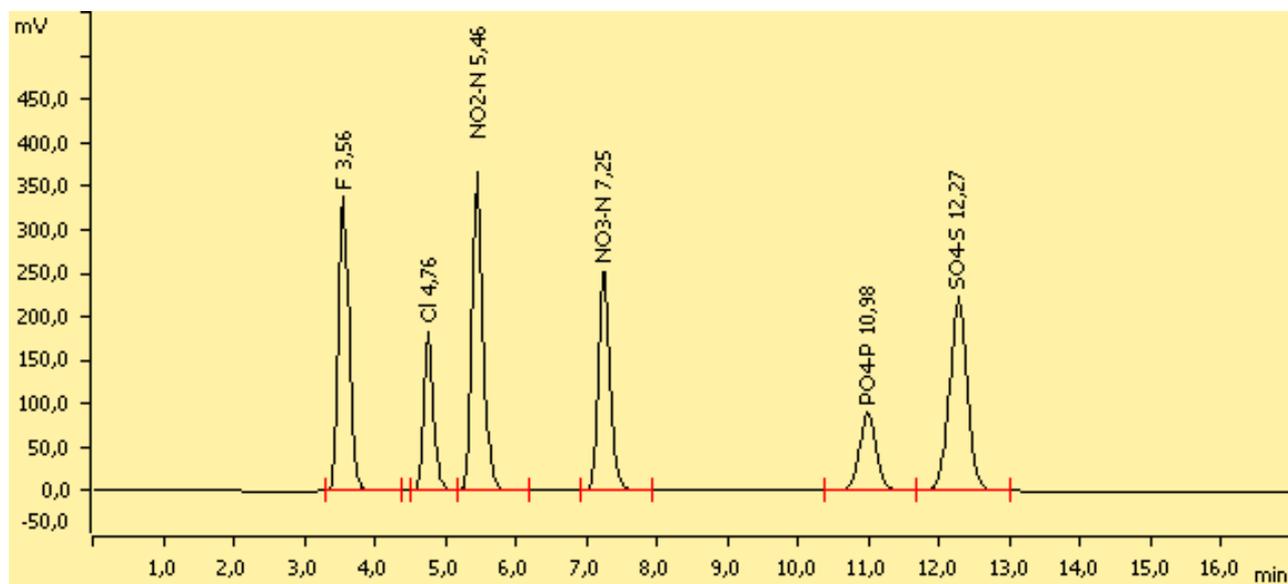
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l F), K2IC (0,1 mg/l F), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC)
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE1IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

## Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten



F

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
F	F	IC	FFIC3.1	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 20.12.2015

## FLUORID

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,004	0,015	10,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

F

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 u. 2
HFA	D20.2.4.1
HFA-Code	D;7;1;4;1;-1;2;

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

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Anionen über eine Austauschersäule getrennt und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Anionen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austausch-Prozeß ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine Natriumcarbonat/ Hydrogencarbonat-Lösung verwendet. Wegen der hohen Grundleitfähigkeit des Eluenten wird vor der Leitfähigkeitsdetektion ein 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 1,00 ppm) wird das Anionen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (Kurventyp: Kubisch, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: Kubisch Gewichtung 1/Konzentration) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
F	F	IC	FFIC3.1	-	2

**F**

### Analysengeräte und Zubehör:

2 Compact IC Flex- Anlagen Fa. Metrohm, bestehend aus:  
 Compact IC Flex 1 Anionen mit MSM Suppressor und MCS-Suppressor  
 Compact IC Flex 2 Kationen  
 IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor  
 Probenröhrchen mit Durchstichdeckel  
 Säulen:  
 a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5  
 b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard  
 2 Metrosep RP-Guard  
 Probenschleifen:  
 a. Anionen: 20 µl  
 b. Kationen: 50 µl  
 Software: MagIC-Net3.1

### Chemikalien:

Natriumhydrogencarbonat, NaHCO<sub>3</sub>  
 Natriumcarbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz.  
 Oxalsäuredihydrat, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O

### Lösungen:

Eluent Anionen: In einem 2 l Messkolben werden 0,678 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 0,084 g Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.  
 Suppressor-Lösung: 1 Liter H<sub>2</sub>O demin. reinst werden mit 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. und 0,27g Oxalsäure versetzt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

#### Haltbarkeit:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
F	F	IC	FFIC3.1	-	3

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S29.1) mit insgesamt 18 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung I und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursachen für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

### **Durchführung:**

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

**F**

### **Qualitätskontrolle:**

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

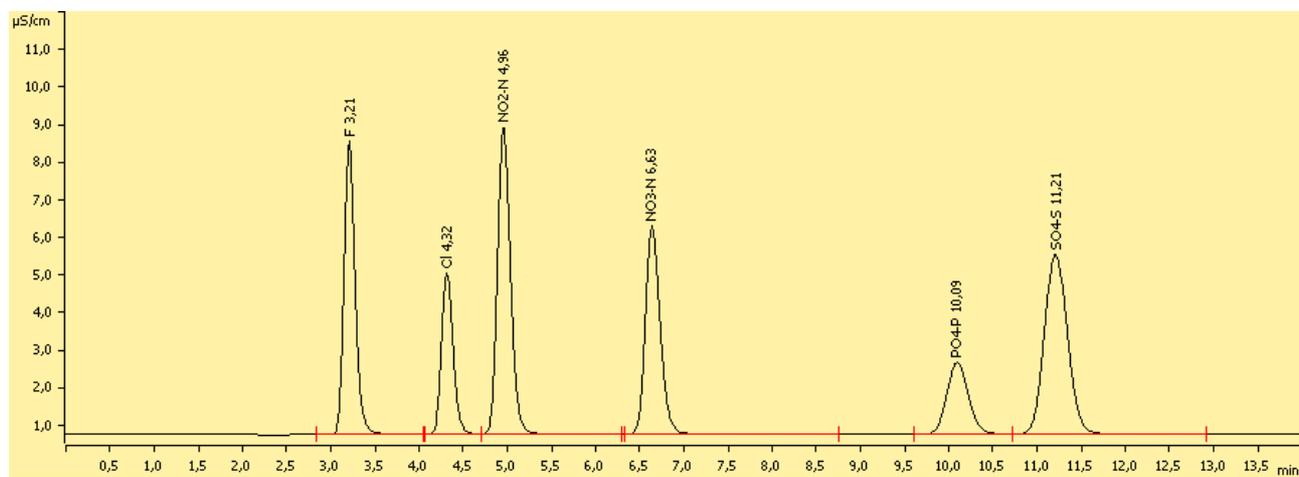
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l F), K2IC (0,1 mg/l F), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC) bzw. 10 % (K2IC)
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

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

## Chromatogramm der Anionenmessung mit Retentionszeiten



F

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP19.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2019

**E I S E N**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW2.1, OAKWEG3.1	0,0003	0,0009	400

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.6.2
HFA-Code	D;4;2;2;1;-1;1 (238.204 nm, axial), D;4;1;2;1;-1;1 (238.204 nm, radial) D;4;2;2;1;-1;5 (271.441 nm, radial)

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

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird für den Konzentrationsbereich bis 10 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet. Um eine möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, wird für den Konzentrationsbereich bis 20 mg/l eine axiale Plasmabetrachtung gewählt. Oberhalb dieses Bereichs wird das Plasma radial betrachtet.

**Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP19.2	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle  
PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one  
Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)  
Rechner mit Software QTEGRA  
5000 ml Varipette, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA  
Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard  
Dilutor der Fa. Hamilton

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

Standardlösung KW 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,125 ml des 10 g/l Fe enthaltenden

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP19.2	3

ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang *S33.1*), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.  
=> 50 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 200 µg/l Pb und Zn, 2 mg/l Mn, Na, S und Ti, 5 mg/l Fe, K und Mg, 10 mg/l P, 20 mg/l Ca und 200 mg/l Al.

Standardlösung KW 2: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,25 ml des 10 g/l Fe enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang *S33.1*), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

**Fe**

=> 100 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 500 µg/l Pb und Zn, 1 mg/l Ti, 2 mg/l Ba und Mg, 8 mg/l P, 10 mg/l Fe, Mn und Na, 50 mg/l Ca und K und 100 mg/l Al.

Standardlösung KW 3: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 5 ml des 10 g/l Fe enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang *S33.1*), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 200 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 1000 µg/l Pb und Zn, 0,5 mg/l Al und Ca, 1 mg/l Mn, 5 mg/l Ti, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K und Mg, 200 mg/l Fe.

Standardlösung KW 4: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 2,5 ml des 10 g/l Fe enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang *S33.1*), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 400 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 2000 µg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na und P, 5 mg/l S, 10 mg/l Ca und Ti, 20 mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 100 mg/l, Ca.

Standardlösung KW 5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1,25 ml des 10 g/l Fe enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang *S33.1*), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP19.2	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

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

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

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

**Fe**

<u>Methode:</u>	OAKW2.1Boden OAKW2.1Humus OAKWEG3.1Boden	OAKW2.1Boden OAKW2.1Humus OAKWEG3.1Boden	OAKW2.1Boden OAKW2.1Humus OAKWEG3.1Boden
Element:	Fe	Fe	Fe
Wellenlänge:	238.204	238.204	271.441
Plasma- beobachtung:	axial	radial	radial
Messbereich [mg/l]:	BG – 5	5 - 50	50 - 200
<u>Standards:</u>	Blank KW 1	KW 1 KW 2 KW 5	KW 3 KW 4 KW 5
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 1 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: fixed Pos. rechts: fixed	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 1 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: fixed Pos. rechts: fixed	Fensterweite: 14 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: fixed Pos. rechts: fixed

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP6.1 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP19.2	5

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

### **Qualitätskontrolle:**

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

**Fe**

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Fe</b>	<b>Feges</b>	<b>ICP(sim)</b>	<b>FeFegesICP19.2</b>	<b>6</b>

**Fe**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP20.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

## E I S E N

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,0005	0,0017	15

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.4.2, D17.1.5.3 und D17.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1

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

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

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP20.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

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

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

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

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

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

### Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 5 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

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

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
HE 1	10,0 mg/l Fe
HE 2	2,5 mg/l Fe
HE 3	0,5 mg/l Fe
HE 4	5,0 mg/l Fe
HE 5	7,5 mg/l Fe
HE 6	1,0 mg/l Fe

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP20.1	3

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

<u>Methode:</u>	ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze DAN1.1Humus DAN2.2Humus	ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze DAN1.1Humus DAN2.2Humus
Element: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	Fe 238.204 BG – 0,5 Blank HE 3	Fe 238.204 0,5 - OMG Blank HE 1 HE 2 HE 3 HE 4 HE 5 HE 6
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 1

**Fe**

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> (30 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

### Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt. Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 180 µl HNO<sub>3</sub> konz. pro 6 ml Probe versetzt.

**Achtung:** Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03. Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP20.1	4

### Qualitätskontrolle:

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Al-Bilanz	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 % Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte Abweichung 10 % Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte Abweichung 10 %

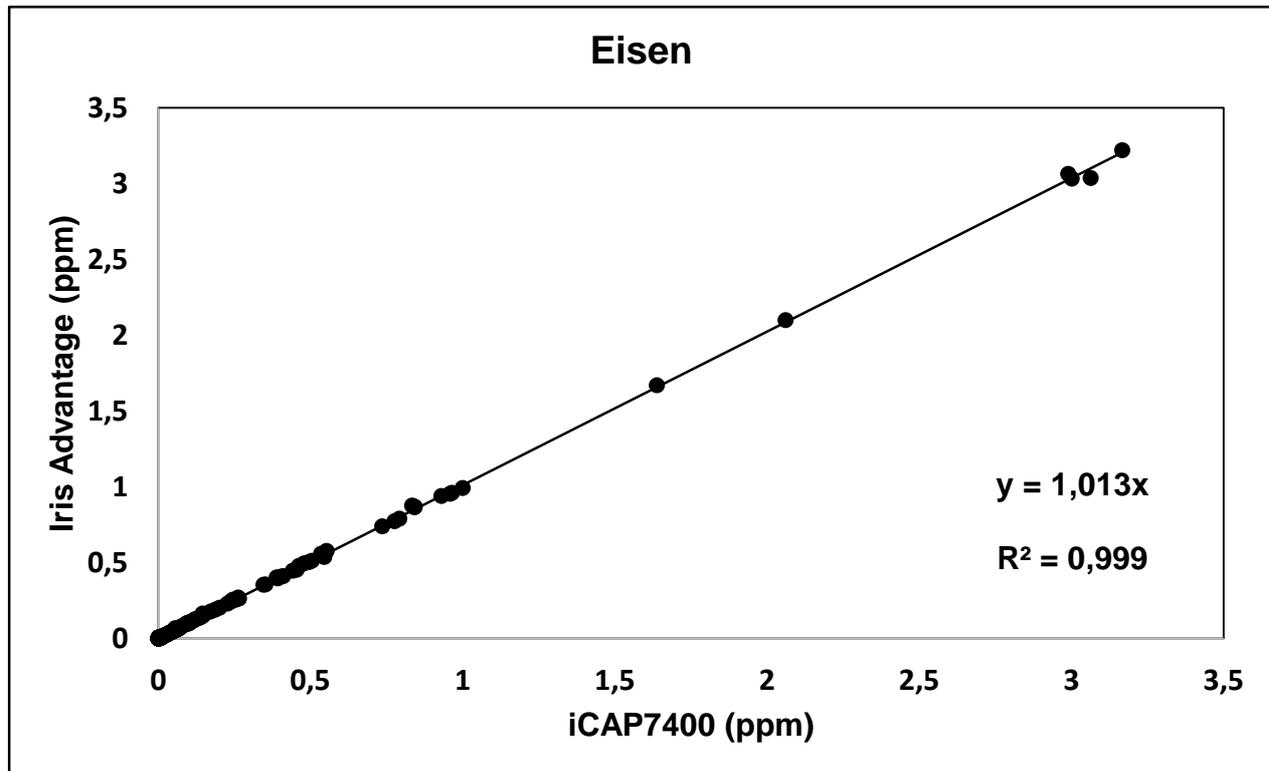
**Fe**

### Auswertung/Datendokumentation:

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

**Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode FeFegesICP7.3 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2013W078 (151 Proben):



Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

ICP(sim)

FeFegesICP20.1

Fe

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP21.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

## E i s e n

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG1.1, AKH3.1	0,001	0,003	15

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.5.3
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP21.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

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

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

keine

### Lösungen:

keine

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l Fe
AKE 1	3,0 mg/l Fe
AKE 2	5,0 mg/l Fe
AKE 3	10,0 mg/l Fe
AKE 4	1,0 mg/l Fe

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP21.1	3

<u>Methode:</u>	AKE1.1 AKEG1.1 AKH3.1
Element: Wellenlänge: Messbereich[mg/l]: <u>Standards:</u>	Fe 238.204 BG – 15 Blank AKE 1 AKE 2 AKE 3 AKE 4
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl: 2

**Fe**

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

### **Durchführung:**

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

AKEG-Perkolate werden mit 180 µl 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolutionslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. auf 100 ml).

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP21.1	4

**Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K5; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards Harste30-50, BZE-THUE, Solling0-10, Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte Abweichung 10 % - 15 %

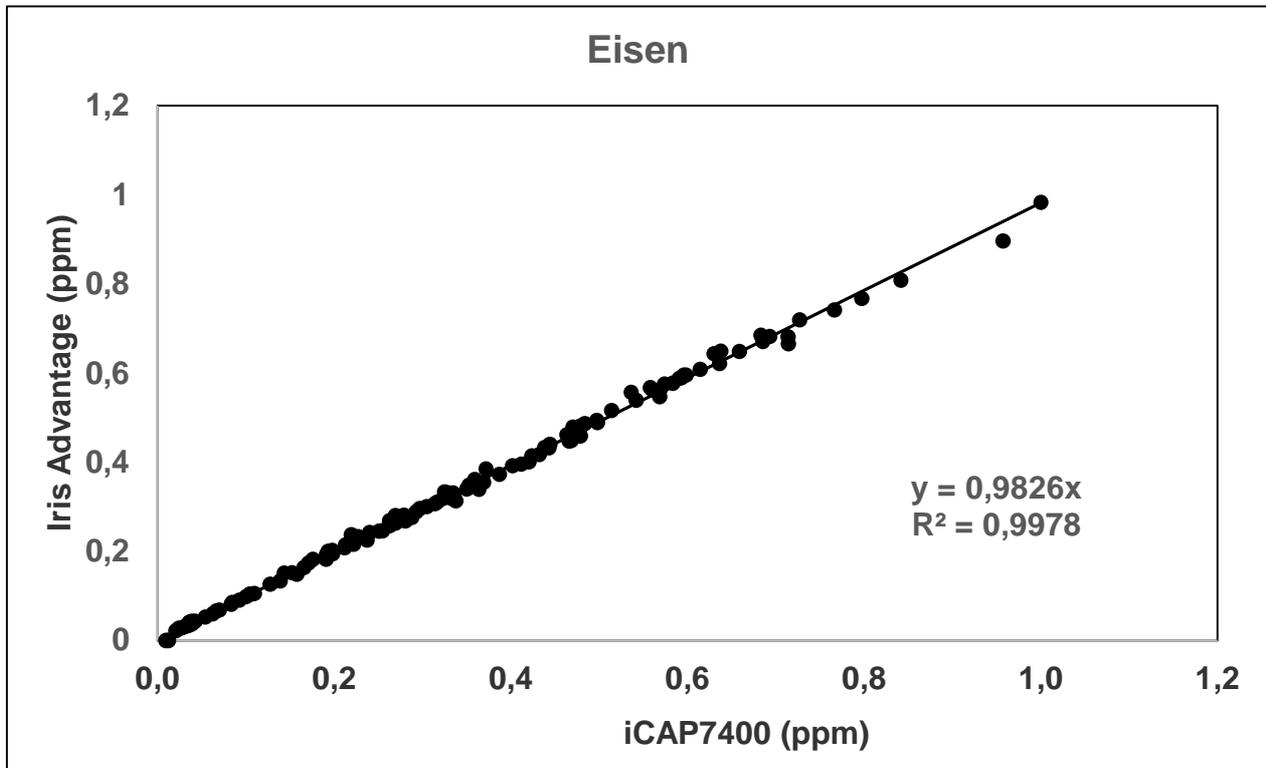
**Fe**

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

**Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode FeFegesICP10.1 und der hier beschriebenen Methode an den Bodenserien 2013B057 und 2013B059 (140 Proben):

**Fe**

Anhang Nr.

1

für

Fe

Feges

ICP(sim)

FeFegesICP21.1

Fe

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP22.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

## E I S E N

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1	0,0008	0,0025	300

geeignet für:

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

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.6.2
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;1; (238.204 nm), D;4;1;2;-1;-1;5; (271.441 nm)

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

### Störungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP22.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

**Fe**

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

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

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP22.1	3

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

**Fe**

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

<u>Methode:</u>	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus
Element: Wellenlänge:	Fe 238.204	Fe 238.204	Fe 238.204	Fe 271.441
Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	BG – 2  Blank KW 5	2 – 20  KW 2 KW 5 KW 6 KW 7	20 – 50  KW 1 KW 2 KW 5 KW 6 KW 7	50 - OMG  KW 1 KW 2 KW 3 KW 4 KW 8
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 21 Pixelanzahl: 1	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: 2 Pixelanzahl: 1 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl: 1

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP22.1	4

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

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

**Fe**

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

### **Auswertung/Datendokumentation:**

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP23.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2015

## E I S E N

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

geeignet für:

Boden	EXTOX1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

**Fe**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D17.1.5.3
HFA-Code	D;4;1;6;-1;-1;1; (238.204 nm), D;4;1;1;-1;-1;5; (271.441 nm)

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

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

### **Störungen:**

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP23.1	2

**Fe**

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Rechner mit Software iTeva  
 Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und  
 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Ammoniumoxalat:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 Oxalsäure:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung  
 Spülsäure: 30 ml 65 %  $\text{HNO}_3$  p.a. werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

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

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

#### Standardlösungen:

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

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP23.1	3

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

<u>Methode:</u>	EXTOX1.1Boden	EXTOX1.1Boden
Element:	Fe	Fe
Wellenlänge:	238.204	271.441
Messbereich [mg/l]:	BG – 20	20 - OMG
<u>Standards:</u>	Ox 0 Ox 1 Ox 2	Ox 0 Ox 1 Ox 2 Ox 3 Ox 4
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 20 Pixelanzahl: 2	Fensterweite: 19 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 3  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 16 Pixelanzahl: 2

**Fe**

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 20 ml der für die Perkolation verwendeten Oxalat-Lösung in 100 ml Glaskolben gegeben, mit 3 ml 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und anschließend mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S27.1 zusammengestellt. Alle Proben werden vor dem Messen 1:5 verdünnt und mit 180 µl HNO<sub>3</sub> p.a pro 6 ml verdünnter Probe versetzt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Fe	Feges	ICP(sim)	FeFegesICP23.1	4

**Qualitätskontrolle:**

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

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

**Fe**

**Auswertung/Datendokumentation:**

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	<u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u>	HH+PHM1.5	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2013

## p H - W E R T

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(1,00)	14,0
---------------------------------------	--	--------	------

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

H

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

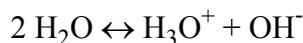
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

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

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

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

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



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

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

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

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

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: TIT5.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u>	HH+PHM1.5	2

### Störungen:

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

### Analysengeräte und Zubehör:

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

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

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

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

H

### Chemikalien:

Eichpufferlösungen

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

Kontrollpufferlösungen

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

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

### Lösungen:

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

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

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u>	HH+PHM1.5	3

**Eichung/Standards:**

**Einzelbestimmung:**

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 4,01 (25°C)
Puffer	pH 7,00 (25°C)

**Mehrelementbestimmung:**

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,00 (20°C)
Puffer	pH 7,00 (20°C)

H

**Durchführung:**

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

**Qualitätskontrolle:**

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

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit wie in der Gerätekurzanleitung TIT5.1 beschrieben; nach jeder Eichung kontrollieren.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,00, 7,00; Messung der Puffer 7,00 und 4,00 nach der Eichung und alle 20 Proben; erlaubte Abweichung +/- 0.02. Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt. Danach werden die 2 Kontrollpuffer gemessen. Liegen deren Messwerte im erlaubten Bereich wird mit der Messung fortgefahren, anderen Falls die Messung abgebrochen.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV mit ALK	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV ohne ALK	QIB3.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>H+</b>	<b>H+</b>	<b><u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u></b>	<b>HH+PHM1.5</b>	<b>4</b>

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die pH-Werte werden in Listen notiert und ins LIMS-System eingegeben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u>	HH+PHM8.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2013

## p H - W E R T

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(1,00)	14,0
---------------------------------------	--	--------	------

geeignet für:

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

Methodenverweise:

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

H

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

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

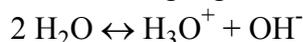
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

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

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

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

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



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

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

In wässrigen verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugelektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: TIT5.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u>	HH+PHM8.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wodurch der pH-Wert ansteigt.
- Bei Proben mit einer Leitfähigkeit unter 100 µS/cm erfolgt die Potentialeinstellung langsamer und die Potentialeinstellung wird durch Bewegen der Elektrode stark gestört.

### Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

pH-Meter: 888 Titrande, kombinierte pH Elektrode LL Aquatrode plus mit integriertem Pt1000

Temperaturfühler Flüssigelektrolyt: 3 M KCl, Keramikstiftdiaphragma

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

H

### Chemikalien:

Eichpufferlösungen

pH 4.01 Merck 1.99001, 7.00 Merck 1.99002, Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen

pH 4.00 Merck 1.09435, 7.00 Merck 1.09439 Fertiglösung 1 l Gebinde, (Kontrollstandards)

Elektrodenaufbewahrungslösung, Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

### Lösungen:

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 4,01 (25°C)
Puffer	pH 7,00 (25°C)

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,00 (20°C)
Puffer	pH 7,00 (20°C)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u>	HH+PHM8.1	3

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen TIT5.1 beschrieben.

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit wie in der Gerätekurzanleitung TIT5.1ß beschrieben; nach jeder Eichung kontrollieren.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,00, 7,00: Messung der Puffer 7,00 und 4,00 nach der Eichung und alle 20 Proben; erlaubte Abweichung +/- 0.02. Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt. Danach werden die 2 Kontrollpuffer gemessen. Liegen deren Messwerte im erlaubten Bereich wird mit der Messung fortgefahren, anderen Falls die Messung abgebrochen.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV mit ALK	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV ohne ALK	QIB3.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionenbilanz EU	QIBEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung

H

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die pH-Werte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaps bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>H+</b>	<b>H+</b>	<b><u>Autom. pH-Messsystem Metrohm</u></b>	<b>HH+PHM8.1</b>	<b>4</b>

**H**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Rohasys</u>	HH+PHM10.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2019

## p H - W E R T

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

pHCaCl25.1, pHH2O5.1, pHKCl5.1, pHCaCl26.1, pHH2O6.1, pHKCl6.1		(1,00)	14,0
--	--	--------	------

geeignet für:

Boden	pHCaCl25.1, pHH2O5.1, pHKCl5.1, pHCaCl26.1, pHH2O6.1, pHKCl6.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	

**H**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 38404-5
HFA	D76.1.4.1
HFA-Code	D;11;0;0;2;2;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

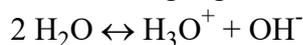
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für sehr verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert wie folgt von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_0 \text{H}^+}$$

In "reinem" Wasser beträgt die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration 10<sup>-7</sup> mol/l, d.h. der pH-Wert ist 7.

Unter diesen Bedingungen ist die OH<sup>-</sup>-Konzentration gleich der H<sup>+</sup>-Konzentration:



Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$10^{-14} [\text{mol/l}]^2 = \text{H}^+ [\text{mol/l}] * \text{OH}^- [\text{mol/l}] \quad \text{oder} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In wässrigen verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert demnach zwischen 0 und 14.

Die Messung der H<sup>+</sup>-Konzentration erfolgt potentiometrisch, d.h. es wird die Kettenspannung U zwischen zwei Elektroden gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Bezugelektrode mit konstantem Potential (in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode) und eine Glaselektrode, deren Potential von der H<sup>+</sup>-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Die Messung erfolgt stromlos (hoher Innenwiderstand des Messgerätes), so dass keine elektrolytischen Reaktionen in der Lösung ablaufen können.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: PHM10.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung pH-Messung – Grundlagen und Probleme, Fa. Ingold

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Rohasys</u>	HH+PHM10.1	2

### Störungen:

- Hohe Natriumkonzentrationen führen zu falschen Messwerten. Fette, Öle und Eiweißstoffe belegen das Diaphragma und behindern so die Potentialeinstellung.
- Bei Proben mit pH-Werten über 5 kann sich während der Messung CO<sub>2</sub> in der Probe lösen, wo durch der pH-Wert ansteigt.

### Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches Minilab Messsystem der Fa. Rohasys  
 pH Einstabmesskette Thermo Scientific ORION 8102BN, (Keramikdiaphragma, Flüssigelektrolyt: 3 M KCl)  
 Temperaturfühler (separat)  
 Probengefäße Polypropylen, 50 ml, Länge 8,0 cm

**H**

### Chemikalien:

Eichpufferlösungen:

Puffer pH 7,00 und pH 4,00 (Merck Nr. 1.99002.0001 (pH 7.00), Nr. 1.99001.0001 (pH 4,00)),  
 Einzelportionen in Beuteln, zertifiziert

Kontrollpufferlösungen (Kontrollstandards):

Puffer pH 7,00 und pH 4,00 (Merck Nr. 1.09439.1000 (pH 7.00), Nr. 1.09435.1000 (pH 4,00)),  
 Fertiglösung 1 l Gebinde

Elektrodenaufbewahrungslösung:

Fa. Metrohm Best.-Nr. 6.2323.000  
 Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

### Lösungen:

Elektrolytlösung 3M KCl-Lösung, oder gesättigte KCl-Lösung

3 M KCl-Lösung: 226,67 g KCl werden in einen 1-l-Kolben eingewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf  
 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Einzelbestimmung:

<u>Eichstandards</u>	
Puffer	pH 4,00 (25°C)
Puffer	pH 7,00 (25°C)

#### Mehrelementbestimmung:

<u>Kontrollstandards:</u>	
Puffer	pH 4,00 (20°C)
Puffer	pH 7,00 (20°C)

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
H+	H+	<u>Autom. pH-Messsystem Rohasys</u>	HH+PHM10.1	3

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen PHM10.1 beschrieben.

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Eichkurvenkontrolle	QEK1.2	Asymmetriepotential/Nullpunkt und Steilheit /Empfindlichkeit wie in der Gerätekurzanleitung PHM10.1 beschrieben; nach jeder Eichung kontrollieren.
Kontrollstandard	QKSt1.1	Puffer pH 4,00, 7,00: Messung der Puffer 7,00 und 4,00 nach der Eichung und alle 10 Proben; erlaubte Abweichung +/- 0.03. Bei höherer Abweichung wird die Eichung wiederholt. Danach werden die 2 Kontrollpuffer gemessen. Liegen deren Messwerte im erlaubten Bereich wird mit der Messung fortgefahren, anderen Falls die Messung abgebrochen.
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung

**H**

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die pH-Werte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RelaqS bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>H+</b>	<b>H+</b>	<b><u>Autom. pH-Messsystem Rohasys</u></b>	<b>HH+PHM10.1</b>	<b>4</b>

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	AFS	HgHggesAFS1.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## QUECKSILBER

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL	1,0	3,0	30

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL(Hg)

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO
HFA	D47.1.4.3
HFA-Code	D;20;-3;-3;-3;-3;-3

**Hg**

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

In der Probelösung werden die Quecksilbermolekülverbindungen durch Oxidation z.B. mit BrCl in Hg<sup>2+</sup> übergeführt und anschließend mit Zinn-II-chlorid-Lösung zu Hg(0) reduziert. Mit Hilfe eines Trägergasstromes (Argon) wird das gasförmige Quecksilber über einen Gas/Flüssigkeits-Separator abgetrennt und der so entstandene Quecksilberdampf auf einem Goldnetz durch Amalganisierung angereichert. Durch Aufheizen des Goldnetzes wird dann das gesamte Quecksilber im Argonstrom in die Quarzküvette eines Atomfluoreszenz-Spektrometers überführt. Dort erfolgt eine Anregung der Hg-Atome durch Licht einer Quecksilber-Hohlkathodenlampe. Das beim Rückfall der Atome in den Grundzustand abgegebene Fluoreszenz-Licht wird detektiert.

### **Störungen:**

---

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Methodenvergleich Anhang 2: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung AFS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	AFS	HgHggesAFS1.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Millenium Merlin 1631 Hg-Analysator der Fa. PSA

Probengeber 20.410 der Fa. PSA

Rechner mit Software

Probengefäße 50 ml aus PFA

100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon

### Chemikalien:

Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed, Baker

Salzsäure (HCl), 37%, p.A., Kraft

SnCl<sub>2</sub> p.A., max. 0,000001 % Hg, Merck

Bromid/Bromat-Titrisol für 1000 mL ( $c(\text{Br}_2) = 0,05 \text{ mol/l}$ ), Merck

L-(+)-Ascorbinsäure, Baker analysed.

### Lösungen:

#### SnCl<sub>2</sub>-Lösung:

40g SnCl<sub>2</sub> p.A., max. 0,000001 % Hg von Merck werden in 300 mL HCl 37% p.A. von Kraft gelöst und im 2 Liter Messkolben auf 2 Liter mit bidemin. Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird mindestens 4 Stunden in einem 5L Kanister im Argonstrom mit einem Zerstäuberaufsatz unter dem Abzug entgast um das durch das SnCl<sub>2</sub> reduzierte Quecksilber in der Lösung gasförmig auszutreiben. Die Lösung wird in ein 5L Vorratsgefäß überführt.

#### Probennadel-Spüllösung:

Im 5 L Messkolben wird H<sub>2</sub>O bidemin. vorgelegt und mit 50 mL Salzsäure, 36-38% (Baker) versetzt und bis zur Messmarke aufgefüllt. Die Lösung wird in ein 5 L Vorratsgefäß überführt.

#### Blindlösung AFS-Gerät:

Im 2 L Messkolben wird H<sub>2</sub>O bidemin. vorgelegt, mit 20 mL Salzsäure, 36-38% (Baker), mit 10 mL BrCl und Ascorbinsäure (2mL) versetzt und bis zur Messmarke aufgefüllt. Die Lösung wird in das 5 L Vorratsgefäß überführt.

Das Ansetzen aller Lösungen ist in der Gerätekurzanleitung AFS1.1 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	AFS	HgHggesAFS1.1	3

**Eichung/Standards:**

Stammlösungen:

Hg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Hg

Standardlösungen:

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Matrix, 1,0 % HCl v/v, 0,5 % BrCl v/v und Ascorbinsäure (100mg/L) in 250 ml PFA-Messkolben angesetzt. Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Anhang 1 beschrieben.

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

**Hg**

Es werden folgende Standardlösungen verwendet:

<u>Standards</u>	
Hg 0	0 ng/l Hg
Hg 1	5 ng/l Hg
Hg 2	10 ng/l Hg
Hg 3	15 ng/l Hg
Hg 4	20 ng/l Hg
Hg 5	25 ng/l Hg

<u>Kontrollstandard</u>
K25MSHg 15 ng/l Hg

<u>Methode:</u>	WasserSMHg
Element:	Hg
Messbereich [ng/l]:	BG – OMG 3,0 – 30
<u>Standards:</u>	Hg 0 Hg 1 Hg 2 Hg 3 Hg 4 Hg 5
<u>Bemerkungen:</u>	

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Matrixlösung in 250 ml-PFA-Messkolben angesetzt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	AFS	HgHggesAFS1.1	4

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung KAAFS1.1 beschrieben. Als Probengefäße werden PFA-Gefäße (50 ml, Fa. PSA) verwendet.

**Qualitätskontrolle:**

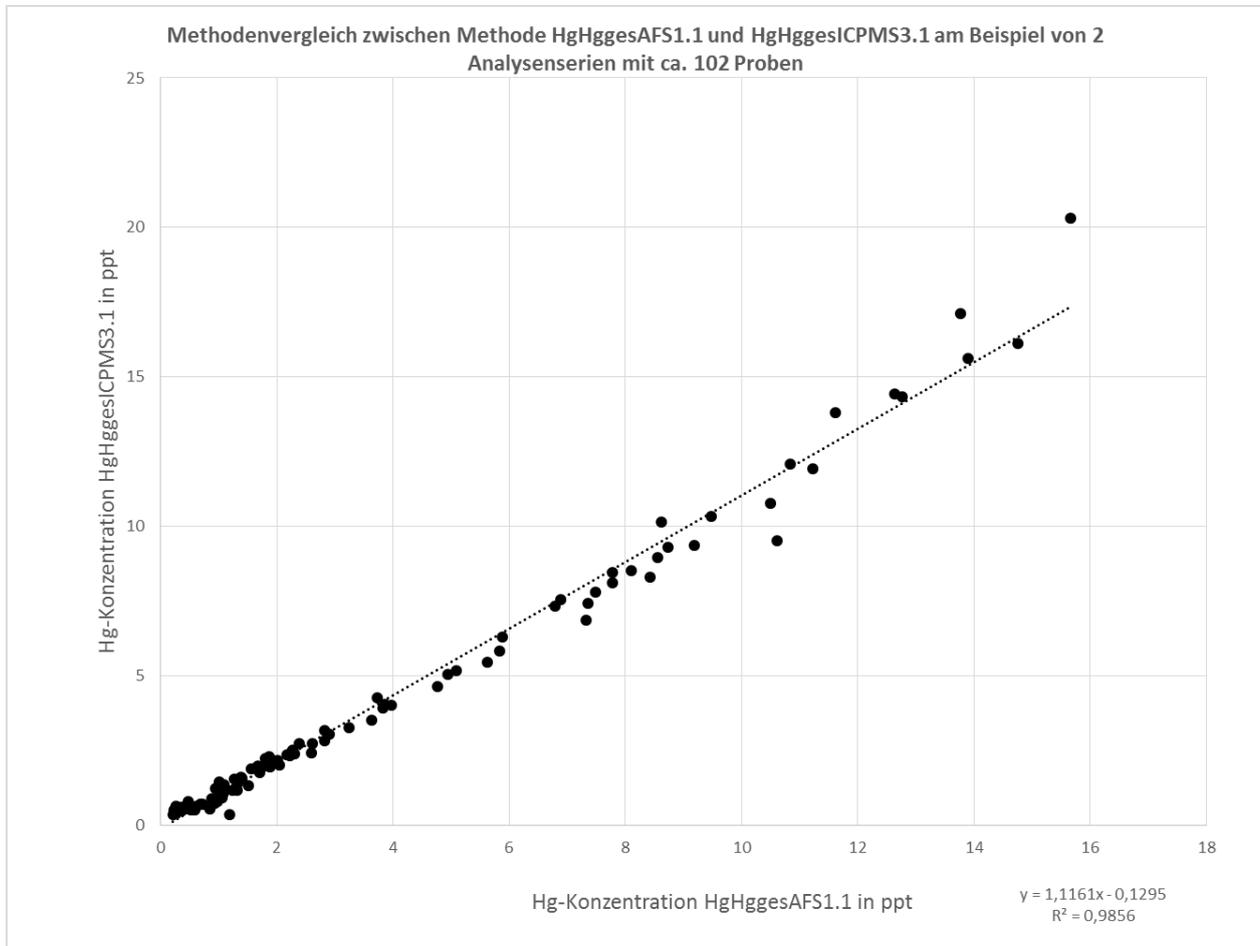
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K25MSHg (15ppt) ; Messung nach der Eichung, Messung alle 5 Proben als Reslope, erlaubte Abweichung von der Kalibrierung 10%
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NIST(Hg) (11,68 ppt) ; erlaubte Abweichung 10 %.</li> <li>- WasserSM1(Hg) (20ppt) ; erlaubte Abweichung 10 %</li> </ul>

**Hg**

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs bearbeitet.

**Methodenvergleich zwischen Methode HgHggesAFS1.1 und HgHggesICPMS3.1 am Beispiel von 2 Analysenserien mit ca. 100 Proben**

**a. Methodenparameter**

Einheit: ppt  
 Typ: Millennium Galahad  
 Name: Hg-AFS  
 Letzte Änderung: 05 Dez 2019  
 Genehmigt durch:

Methoden Titel: Hg-Standard-Methode

Einstellung Pumpen  
 Pumpe 1: 10% 50% 100%  
 Pumpe 2: 10% 50% 100%

Einstellung Analysenablauf  
 Warten: 40 Messen: 85

Einstellungen Anreicherungsablauf  
 Spülen: 10 Heizen: 4 Kühlen: 75

Verstärkung: 100  
 Modus: Ratio  
 Meßmodus: Height  
 Basislinien Check Typ: None  
 Basislinien Check Wert: 6  
 Faktor Filter (1-64): 18

Setup - Bemerkungen  
 Preconcentrating mercury for two minutes prior to thermal desorption.!!!

Ventil spülen  
 Autom. Nullabgleich  
 Neg. Ergebnisse erlauben  
 Blank Substraktion  
 1 Vorwärmzeit (Min)

Aktionen bei Leerlauf  
 Ausschalten bei leerlauf nach (min) 10  
 Pumpe 1  Trocken Gas  
 Pumpe 2  Kühl Gas  
 Analysen Gas  Lampenstrom + Boost-Strom

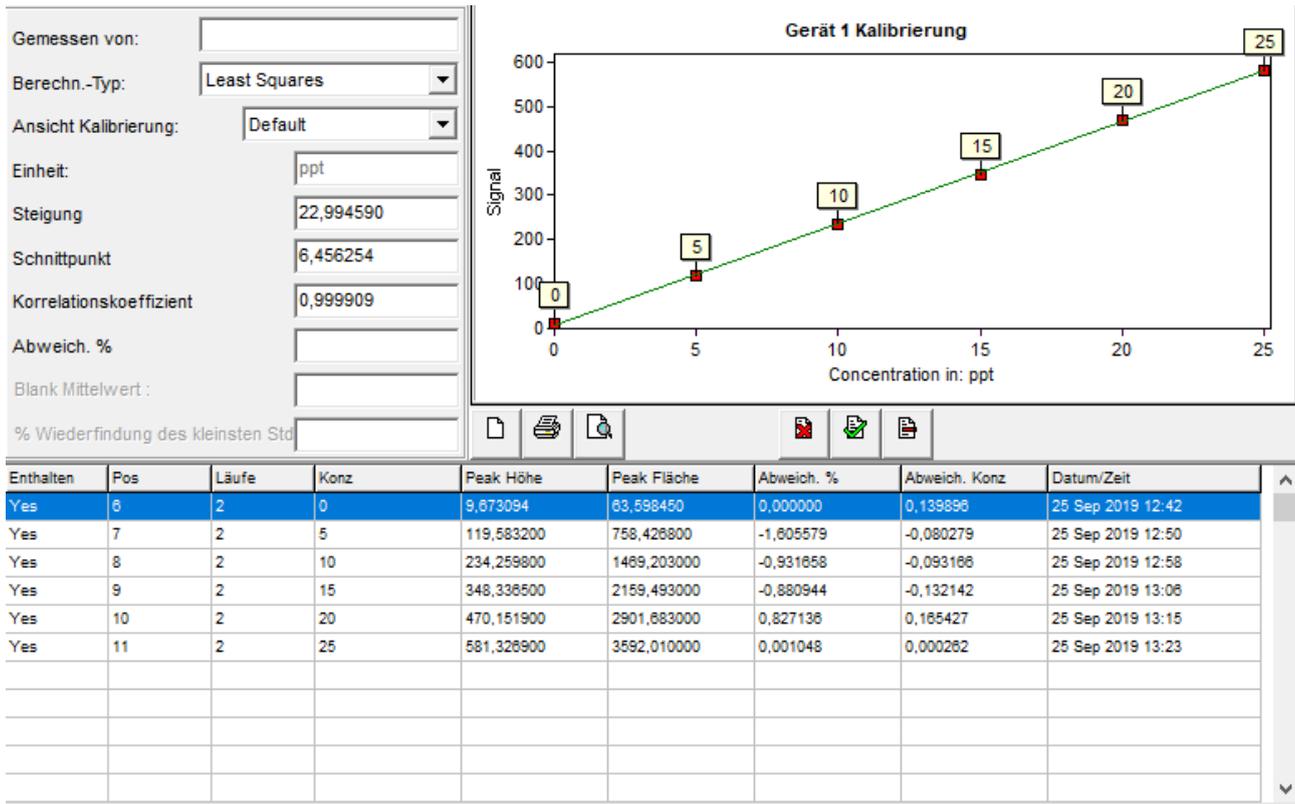
Aktionen bei Überlauf  
 Default  
 Run Blank Wash  
 Run Wash  
 Run Quick Wash

Blank/Spül - Position: 1  
 Wiederholen: 3  
 Blank Peak Höhe: 100,00

Autom. Verdünnung  
 Bereichsueberschreitung 20 % Above top standard

**Hg**

**b. Kalibrierungsübersicht**



## c. Standardzusammensetzung

AFS  
HgHggesAFS1.1  
Standards AFS Hg (1-5)

Element	<u>Hg 1</u>	<u>Hg 2</u>	<u>Hg 3</u>	<u>Hg 4</u>	<u>Hg 5</u>
Hg	<u>5,0 ppt</u> 125 µL	<u>10,0 ppt</u> 250 µL	<u>15,0 ppt</u> 375 µL	<u>20,0 ppt</u> 500 µL	<u>25,0 ppt</u> 625 µL

Aus einem 10 ppb Hg(II)-Ausgangsstandard.

plus 2,5mL HCl (Baker) plus 1,25mL BrCl-Lösung + 250 µL Ascorbinsäurelösung (1g/10g Lösung) in

**250 ml bi- demin H2O**

**Hg**



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS1.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## Quecksilber

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW2.1, OAKWEG3.1	9,8	29,4	50000

geeignet für:

Boden	OAKW2.1, OAKWEG3.1
Humus	OAKW2.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D47.1.6.2
HFA-Code	D;5;1;1;1;-2;1

**Hg**

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.  $^{202}\text{Hg}$  ist gestört durch  $^{16}\text{O} + ^{186}\text{W}$ ; hier erfolgt eine Interelementkorrektur (siehe Anhang 1) über  $^{182}\text{W}$ . Weitere Störungen können durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und Kollisionszelle beseitigt werden (KED-H2-Modus).

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Wolfram Korrektur Sammelanhang S30.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS1.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop

Rechner mit Software QTegra

100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA

1000, 2000 und 5000ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65% suprapur

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

ICAP Q/RQ TUNE solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Y, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Mg, Fe, K: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =

100 ml HNO<sub>3</sub> und 25 ml HCl im 5 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =

40ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =

10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 10 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 10 ml Sc, 1 ml Ge, 10 ml Y, 0,1 ml Rh jeweils aus 1 g/l und 1 ml Re aus 5 mg/l plus 20 ml HNO<sub>3</sub> im 1000 ml Glas- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:10 Verdünnung (mit bi-demin H<sub>2</sub>O aufgefüllt) zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS1.1	3

Basislösung für Standards und Kontrollstandard:

Ansatz der Lösung (Al 50 ppm, Mg 50 ppm, Fe 20 ppm, K 10 ppm)

Jeweils 5 ml Al und Mg, 2 ml Fe und 1 ml K mit 60 ml HCl und 20 ml HNO<sub>3</sub> in einem 1000 ml Messkolben mit bi-demin H<sub>2</sub>O auffüllen.

**Eichung/Standards:**

Stammlösungen:

Hg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Hg

Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, W: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg, Al, Fe, K: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

**Hg**

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S30.1 beschrieben.

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in einer dem Königswasserextrakt entsprechenden Mischung aus HCl und HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 50 ppm Al, 50 ppm Mg, 20 ppm Fe und 10 ppm K, die neben Hg auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S30.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 ng/l Hg
KWSM1	500 ng/l Hg
KWSM2	1000 ng/l Hg
KWSM3	50 ng/l Hg
KWSM4	100 ng/l Hg
KWSM5	200 ng/l Hg

<u>Kontrollstandard</u>
K24MS 1000 ng/l Hg

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS1.1	4

Methoden-Nr.	OAKWSM	OAKWEGSM
Element:	Hg	Hg
Masse:	201.9706430	201.9706430
Messbereich [ng/l]:	BG – OMG 588 - 50000	BG – OMG 1470 - 50000
Standards:	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5	Blank KWSM1 KWSM2 KWSM3 KWSM4 KWSM5

Bemerkungen:	Kollisions/Reaktionszelle:	Kollisions/Reaktionszelle:
	Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml	Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml

**Hg**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. OAKW-Aufschlusslösungen werden 1:20 vom PrepFAST-Probengeber verdünnt, OAKWEG-Aufschlusslösungen 1:50.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (OAKWSM-1, OAKWEGSM-1, OAKWSMHg-1, OAKWEGSMHg-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S30.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

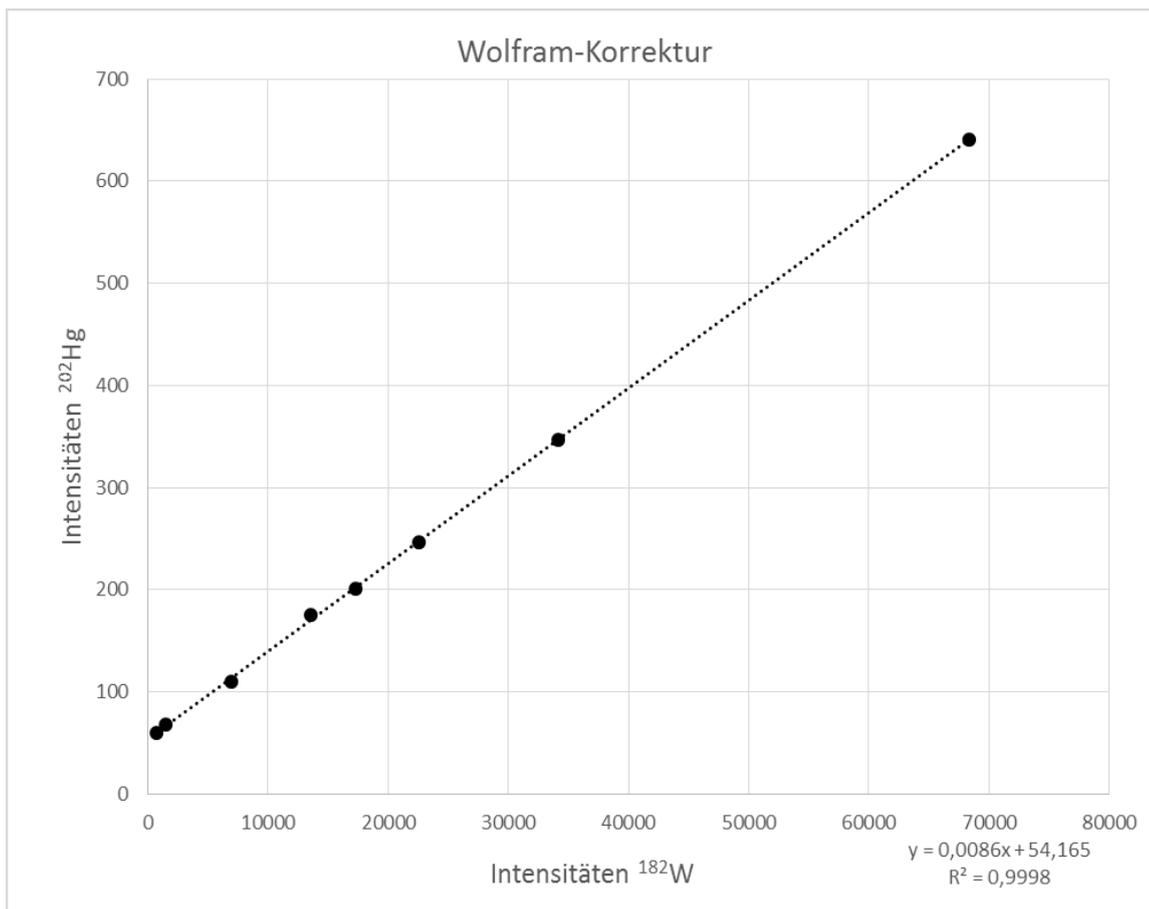
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	ISE974, NFBH; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs bearbeitet.

Störmasse	Interelement-korrektur	
	Faktorer-mittlung Graphik	Faktor 1
$^{182}\text{W}$	1	-0,0086





Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS3.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.11.2018

## QUECKSILBER

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL	0,5	1,5	30

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL(Hg)

Methodenverweise

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO
HFA	D47.1.6.2
HFA-Code	D;5;1;1;1;-2;1

Hg

### **Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### **Störungen:**

<sup>202</sup>Hg ist gestört durch <sup>16</sup>O + <sup>186</sup>W; hier erfolgt eine Interelementkorrektur (siehe Anhang 1) über <sup>182</sup>W. Weitere Störungen können durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und Kollisionszelle beseitigt werden (KED-H2-Modus).

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Wolfram Korrektur Anhang 2: Methodenvergleich Anhang 3: Geräteparameter und Standards Anhang 4: Methodentemplates ICP-MS Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS3.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific

Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber

Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen

Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI, Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt

Rechner mit Software QTegra

100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65% suprapur

Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed, Baker

Salzsäure (HCl) 37% p.A.

L-(+)-Ascorbinsäure Baker analysed, Baker

ICAP Q/RQ Tune solution

ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution

Sc, Ge, Re, Rh: ICP-Standard(Fa. B.Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:

Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die zwei Positionen =

100ml HNO<sub>3</sub> suprapur und 25ml HCl im 5L- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

PrepFAST Rinse-Lösung:

20 mL Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed und 10 mL BrCl-Lsöung c(Br<sub>2</sub>)= 0,05 mol/L) sowie 2 mL Ascorbinsäurelösung (100mg Ascorbinsäure pro mL) im 2 Liter Messkolben auf 2 Liter mit bidemin. Wasser auffüllen und in 2000 mL-PFA-Vorratsgefäß umfüllen.

FAST Carrier-Lösung:

20 mL Salzsäure (HCl), 36%-38% instra. Analysed und 10 mL BrCl-Lsöung c(Br<sub>2</sub>)= 0,05 mol/L) sowie 2 mL Ascorbinsäurelösung (100mg Ascorbinsäure pro mL) im 2 Liter Messkolben auf 2 Liter mit bidemin. Wasser auffüllen und in 2000 mL-PFA-Vorratsgefäß umfüllen.

PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) = 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l-Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 5 ppm, Ge 1 ppm, Y 10 ppm, Re 5 ppb, Rh 100 ppb) = 5ml Sc, 1ml Ge, 10ml Y, 0,1ml Rh jeweils aus 1g/l und 1ml Re aus 5mg/l plus 20ml HNO<sub>3</sub> im 1000ml Glas- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 1% HCl, 0,5% BrCl und Ascorbinsäure herstellen.(mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS3.1	3

**Eichung/Standards:**

Stammlösungen:

Hg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Hg

Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, W, Zn:  
ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Standardlösungen:

Der Blank, die Standards und die Kontrollstandards werden mit der verwendeten Matrix, 1,0 % HCl v/v, 0,5 % BrCl v/v und Ascorbinsäure (100mg/L) in 250 ml PFA-Messkolben angesetzt.  
Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Anhang 3 beschrieben.

**Hg**

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen für Hg verwendet, sowie eine Standardreihe (WasserSMHg 0-7) die andere Elemente und Wolfram für die Wolframkorrektur enthalten(Anhang 3).

<u>Standards</u>	
Hg 0	0 ng/l Hg
Hg 1	5 ng/l Hg
Hg 2	10 ng/l Hg
Hg 3	15 ng/l Hg
Hg 4	20 ng/l Hg
Hg 5	25 ng/l Hg

<u>Kontrollstandard</u>
K25MSHg 15 ng/l Hg

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS3.1	4

<u>Methode:</u>	WasserSMHg-1
Element:	Hg
Masse:	201.9706430
Messbereich [ng/l]:	BG – OMG 0,5 - 30 ng/L
<u>Standards:</u>	Hg 1 Hg 2 Hg 3 Hg 4 Hg 5
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/ Reaktions-zelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml

**Hg**

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (WasserSMHg) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind Anhang 3 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

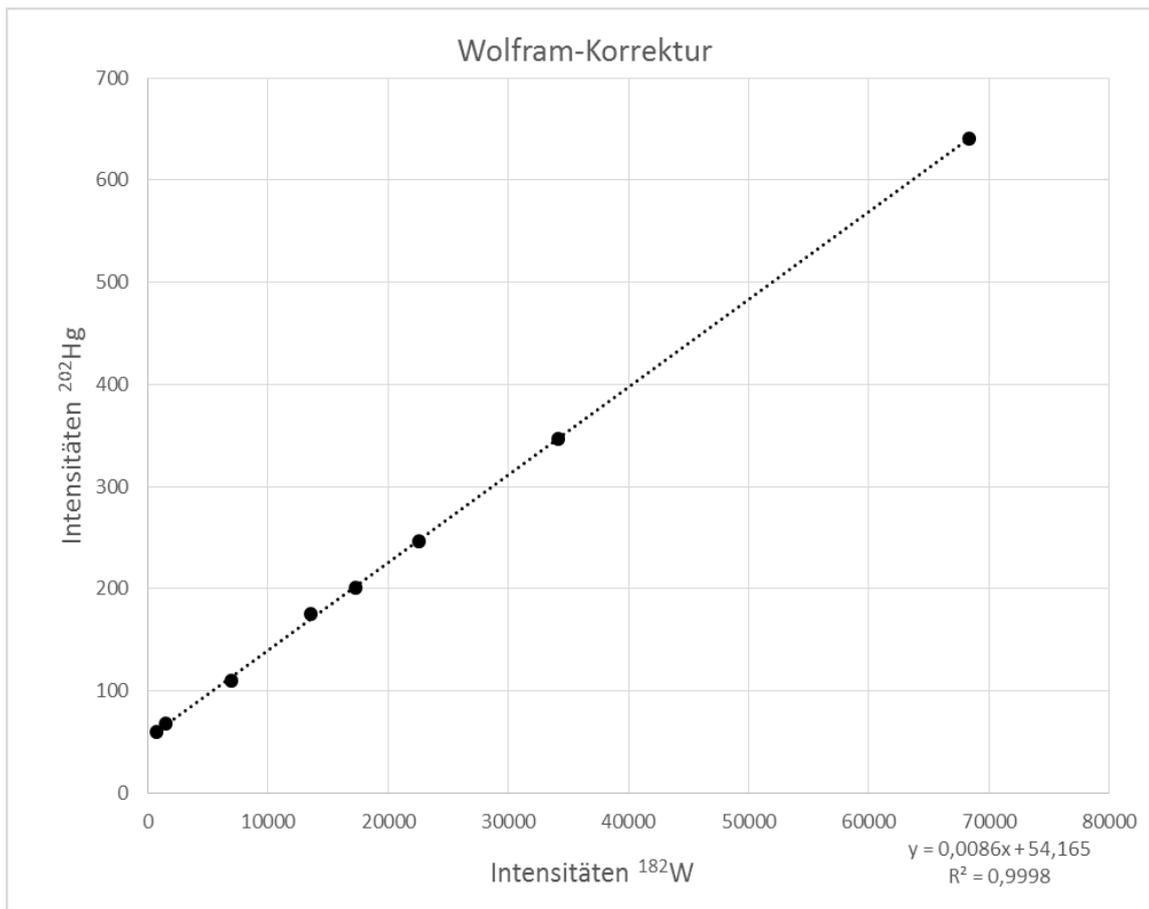
Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

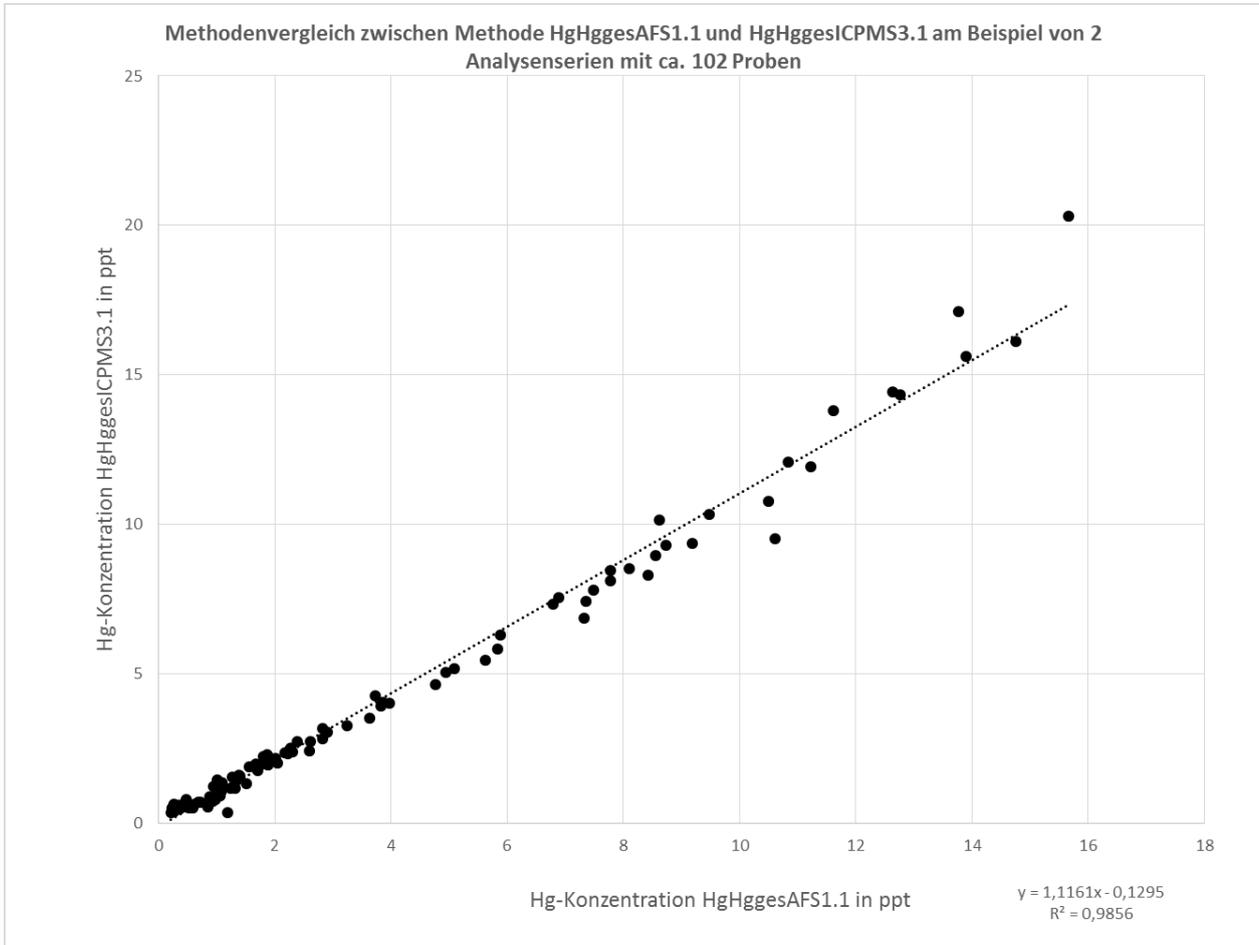
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K25MSHg (15ppt) ; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 10 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	- NIST(Hg) (11,68ppt) ; erlaubte Abweichung 10 %. - WasserSM1(Hg) (20ppt) ; erlaubte Abweichung 10 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Störmasse	Interelement-korrektur	
	Faktorer-mittlung Graphik	Faktor 1
$^{182}\text{W}$	1	-0,0086



**Methodenvergleich zwischen Methode HgHggesAFS1.1 und HgHggesICPMS3.1 am Beispiel von 2 Analysenserien mit ca. 100 Proben**Hg

## Geräteparameter und Grundeichung für iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific für die Methode ICPMS3.1

### a. Verwendete Standards

Die Herstellung der Standardlösungen ist in der jeweiligen Methode angegeben.

Hg 1- 5

Element	K25MSHG	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5
Hg	15 ppt	5 ppt	10 ppt	15 ppt	20 ppt	25 ppt

WasserSMHg-1-7

**Hg**

Element	K25MSHG	K25MSW	WasserSMHg 1	WasserSMHg 2	WasserSMHg 3	WasserSMHg 4	WasserSMHg 5	WasserSMHg 6	WasserSMHg 7
Cd	20 ppb		0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb	
Co	20 ppb		0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb	
Cr	20 ppb		0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb	
Cu	20 ppb		0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb	
Ni	20 ppb		0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb	
Pb	50 ppb		0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb	50 ppb
W		50 ppt						50 ppt	100 ppt
Zn	100 ppb		0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb	200 ppb

**b. Methodenparameter**

Gerätetuning:

<b>Additional Gas Flow 1</b>	<b>0</b>
D1 Lens	-340
D2 Lens	-158
Deflection Entry Lens	-35
Extraction Lens 1 Negative	0
Extraction Lens 1 Polarity	0
Extraction Lens 1 Positive	0
Extraction Lens 2	-78.333
Filename	WasserSM(Hg)_Proben_18.11.2019.imexp
Focus Lens	-4.125
Identifier	mp_KED-H2
Nebulizer Flow	1.08
Peristaltic Pump Speed	40
Plasma Power	1550
Pole Bias	-18
Quad Entry Lens	-56
Sampling Depth	5
Source Autotune Configuration	SourceTune High Matrix-mp
Spray Chamber Temperature	2.7
Torch Horizontal Position	-0.547
Torch Vertical Position	-0.3
Virtual CCT Mass Maximum Dac Limit Set	4095
Virtual CCT Mass parameter b	1
Virtual CCT Mass to Dac Factor	60
Virtual CCT Mass to Dac Offset	37.5

Hg

## Acquisitionsparameter:

Identifier	Channels	Dwell time (s)	Fit Type	Forcing	Internal Standard	Is Internal Standard	Measurement mode	Resolution	Spacing (u)
45Sc (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Internal Standard	True	mp_KED-H2	Normal	0.1
52Cr (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
59Co (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
60Ni (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
63Cu (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
66Zn (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
74Ge (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Internal Standard	True	mp_KED-H2	Normal	0.1
103Rh (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Internal Standard	True	mp_KED-H2	Normal	0.1
111Cd (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
182W (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
187Re (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Internal Standard	True	mp_KED-H2	Normal	0.1
187Re (mp_KED-H2,1)	1	0.01	Linear	Blank	Internal Standard	True	mp_KED-H2	High	0.1
202Hg (mp_KED-H2)	1	0.05	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	Normal	0.1
206Pb (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	High	0.1
207Pb (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	High	0.1
208Pb (mp_KED-H2)	1	0.01	Linear	Blank	Use Interpolation	False	mp_KED-H2	High	0.1

## Probenparameter:

Sample Type	Total Dilution Factor	Main Runs
BLK	1	4
QC	1	4
STD	1	4
UNKNOWN	1	4

No. of sweeps	100
Time per sweep[s]	0.2
Time per main run[s]	20
Order of modes	mp_KED-H2
Maximum monitored wash time[s]	300
Minimum monitored wash time[s]	30

Hg

## Inter-Element-Korrekturen:

Analyte	Correction	Enabled
59Co (mp_KED-H2)		False
63Cu (mp_KED-H2)		False
66Zn (mp_KED-H2)		False
111Cd (mp_KED-H2)		False
52Cr (mp_KED-H2)		False
60Ni (mp_KED-H2)		False
103Rh (mp_KED-H2)		False
74Ge (mp_KED-H2)	- 0.118421 * 77Se	False
207Pb (mp_KED-H2)		False
208Pb (mp_KED-H2)	+ 1 * 206Pb (mp_KED-H2) + 1 * 207Pb (mp_KED-H2)	True
187Re (mp_KED-H2)	- 0.0993789 * 189Os	False
206Pb (mp_KED-H2)		False
45Sc (mp_KED-H2)		False
202Hg (mp_KED-H2)	- 0.008 * 182W (mp_KED-H2)	True
182W (mp_KED-H2)		False
187Re (mp_KED-H2,1)	- 0.0993789 * 189Os	False

## c. Zusammensetzung der Lösungen und Standards

## ICP- MS

## Methode/Template WasserSMHg-1

Interner StandardHgStammlösung in 2% HNO<sub>3</sub> supr.

Element	Konzentration		
Sc	50 ppm	5ml	auf 100ml mit bi-demin auffüllen
Ge	50 ppm	5ml	
Re	5 ppm	0,5ml	
Rh	5 ppm	0,5ml	
		aus 1g/l	

!!! vor dem Auffüllen 2ml HNO<sub>3</sub> suprapur dazupipettieren !!!

für Messung 1:100 verdünnen:		
5ml Stammlösung + 5 mL HCl (Baker) + 2,5 mL BrCl-Lösung + 500 µL Ascorbinsäure (1g/10g) /500ml bi-demin	Sc	500 ppb
	Ge	500 ppb
	Re	50 ppb
	Rh	50 ppb

ICP- MS  
Methode/Template WasserSMHg-1  
Standards ICP-MS

plus 2,5mL HCl (Baker) plus 1,25mL BrCl-Lösung + 250 µL Ascorbinsäurelösung (1g/10g Lösung) in 250 ml bi- demin H2O

Element	SM 1 Konzentration	SM 2 Konzentration	SM 3 Konzentration	SM 4 Konzentration	SM 5 Konzentration	SM 6 Konz / Vol	SM 7 Konz / Vol
Cr	0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb 500 µl	
Cd	0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb 500 µl	
Co	0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb 500 µl	
Ni	0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb 500 µl	
Cu	0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb 500 µl	
Zn	0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	100 ppb 2500 µl	200 ppb 5000 µl
Pb	0,5 ppb	1 ppb	2 ppb	5 ppb	10 ppb	20 ppb 500 µl	50 ppb 1250 µl
W						50 ppb 125 µl	100 ppb 250 µl

Mit den 7 Schwermetallen einen gemeinsamen **Ausgangsstandard** von je 10 ppm in 1%HCl Baker, sowie 7 Einzelstandards mit je 10 ppm ansetzen:  
**jeweils 1000µl** aus 1g/l in **einen** 100ml PFA-Messkolben pipettieren.

Hg 10 ppb-Ausgangsstandard: 1000 µL Hg (1 ppm) in einen 100 mL-PFA-Messkolben pipettieren in 1%HCl (Baker) und den Standards 1-5 das jeweils oben in den Kästchen angegebene Volumen hinzupipettieren

W 100 ppb-Ausgangsstandard: 10 µL W (1000ppm) in einen 100 mL-PFA-Messkolben pipettieren in 1% HCl (Baker) und den Standards 6-7 das jeweils oben in den Kästchen angegebene Volumen hinzupipettieren

SM 1	SM 2	SM 3	SM 4	SM 5	SM 6	SM 7
12,5 µl /250ml pipettieren	25,0 µl /250ml pipettieren	50 µl /250ml pipettieren	125 µl /250ml pipettieren	250 µl /250ml pipettieren	das jeweils oben in den Kästchen angegebene Volumen aus 10 ppm - Einzelstandards in 250ml pipettieren	

!!! Nach der Vorlage des bi-demin H2O und vor Zugabe der Standardlösungen allen Standards und dem Blanks jeweils **2,5ml HCl (Baker), 1,25ml BrCl-Lösung und 250 µL Ascorbinsäurelösung (1g/10g)** hinzupipettieren !!!

**ICP- MS**  
**Methode/Template WasserSMHg-1**  
**Standards ICP-MS Hg (1-5)**

	<u>Hg 1</u>	<u>Hg 2</u>	<u>Hg 3</u>	<u>Hg 4</u>	<u>Hg 5</u>
Element	Konzentration	Konzentration	Konzentration	Konzentration	Konzentration
Hg	5,0 ppt 125 µL	10, 0 ppt 250 µL	15,0 ppt 375 µL	20,0 ppt 500 µL	25,0 ppt 625 µL

**Hg**

Aus einem 10 ppb Hg(II)-Ausgangsstandard.

plus 2,5mL HCl (Baker) plus 1,25mL BrCl-Lösung + 250 µL Ascorbinsäurelösung (1g/10g Lösung) in

**250 ml bi- demin H2O**

**ICP- MS**

**Methode/Template WasserSMHg-1**

**K25MS(Hg)**

in 250 ml plus 2,5 mL HCl (Baker), plus 1,25mL BrCl-Lösung,  
plus 250µL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

<u>Element</u>	<u>Konzentration</u>	<u>zu dosierende Menge</u>	
Cr	20 ppb	500 µl	auf 250ml
Cd	20 ppb	500 µl	
Co	20 ppb	500 µl	
Ni	20 ppb	500 µl	
Cu	20 ppb	500 µl	
Zn	100 ppb	2500 µl	
Pb	50 ppb	1250 µl	
Hg	15 ppt	375µL	

10ppm  
10ppb (Hg)

!!! Nach der Vorlage des bi-demin H2O und vor Zugabe der Standardlösungen allen Standards und dem Blanks jeweils **2,5ml HCl (Baker), 1,25ml BrCl-Lösung und 250 µL Ascorbinsäurelösung (1g/10g)** hinzupipettieren !!!

## ICP- MS

Methode/Template WasserSMHg-1

WasserSM1(Hg)

in 250 ml plus 2,5 mL HCl (Baker), plus 1,25mL BrCl-Lösung,  
plus 250µL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

Element	Konzentration	zu dosierende Menge	
Cd	2 ppb	50 µl	auf 250ml
Co	5 ppb	125 µl	
Cr	5 ppb	125 µl	
Cu	5 ppb	125 µl	
Ni	5 ppb	125 µl	
Pb	5 ppb	125 µl	
Zn	100 ppb	2500 µl	
Hg	15 ppt	500µL	

aus 10ppm

aus 10ppb (Hg)

Hg

!!! Nach der Vorlage des bi-demin H<sub>2</sub>O und vor Zugabe der Standardlösungen  
allen Standards und dem Blanks jeweils **2,5ml HCl (Baker), 1,25ml  
BrCl-Lösung und 250 µL Ascorbinsäurelösung (1g/10g)** hinzupipettieren !!!

## ICP- MS

Methode/Template WasserSMHg-1

prepFast-Rinse

in 2000 ml plus 20mL HCl (Baker), plus 10mL BrCl-Lösung,  
plus 2000µL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

Pumpenlösung

in 250 ml plus 2,5mL HCl (Baker), plus 1,25mL BrCl-Lösung,  
plus 250µL-Ascorbinsäurelösung (1g/10g-Lösung)

## Geräteparameter und Standards

## Methoden-Template für ICP-MS

## Königswasser-Aufschluss

LIMS-Methode	Probenart	Glas/Teflon	SM/HE/Hg	Template-Name	Probenverd.	Eich-Std.	Kontroll-Std	Standardmaterial	Interne Std.-Lösung	ICP-MS-Methoden
OAKW2.1	Boden	Teflon	SM	OAKWSM-1	1:20	KWSM1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW1.2	Boden	Glas	SM	OAKWSM-1	1:20	KWSM1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKWEG3.1	Boden	Teflon	SM	OAKWEGSM-1	1:50	KWSM1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKWEG2.2	Boden	Glas	SM	OAKWEGSM-1	1:50	KWSM1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW2.1	Humus	Teflon	SM	OAKWSM-1	1:20	KWSM1-5	K24MS	NFVH	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW1.2	Humus	Glas	SM	OAKWSM-1	1:20	KWSM1-5	K24MS	NFVH	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW2.1	Boden	Teflon	HE	OAKW-1	1:20	KWHE1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW1.2	Boden	Glas	HE	OAKW-1	1:20	KWHE1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKWEG3.1	Boden	Teflon	HE	OAKWEG-1	1:50	KWHE1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKWEG2.2	Boden	Glas	ICP	OAKWEG-1	1:50	KWHE1-5	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW2.1	Humus	Teflon	HE	OAKW-1	1:20	KWHE1-5	K24MS	NFVH	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW1.2	Humus	Glas	HE	OAKW-1	1:20	KWHE1-5	K24MS	NFVH	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW2.1	Boden	Teflon	SM+Hg	OAKWSMHg-1	1:20	KWSM1-6	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW1.2	Boden	Glas	SM+Hg	OAKWSMHg-1	1:20	KWSM1-6	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKWEG3.1	Boden	Teflon	SM+Hg	OAKWEGSMHg-1	1:50	KWSM1-6	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKWEG2.2	Boden	Glas	SM+Hg	OAKWEGSMHg-1	1:50	KWSM1-6	K24MS	ISE974, BZE-SAC	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW2.1	Humus	Teflon	SM+Hg	OAKWSMHg-1	1:20	KWSM1-6	K24MS	NFVH	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1
OAKW1.2	Humus	Glas	SM+Hg	OAKWSMHg-1	1:20	KWSM1-6	K24MS	NFVH	KWSM-IS	XXgesICPMS1.1

Hg

## Wasserproben-SM

LIMS-Methode	Probenart	BrCl	SM/HE/Hg	Template-Name	Probenverd.	Eich-Std.	Kontroll-Std	Standardmaterial	Interne Std.-Lösung	ICP-MS-Methoden
ANULL	Wasser	x	SM	WasserSM-1	1:1	WasserSM1-7	K25MS	WasserSM1	WasserSM-IS	XXgesICPMS2.1
ANULL-Hg	Wasser	BrCl	SM+Hg	WasserSMHg-1	1:1	Hg 1-5 ; WasserSMHg1-7	K25MSHg	WasserSM1(Hg), NIST(Hg)	WasserSMHg-IS	XXgesICPMS3.1

## Druckaufschluss

LIMS-Methode	Probenart		SM/HE/Hg	Template-Name	Probenverd.	Eich-Std.	Kontroll-Std	Standardmaterial	Interne Std.-Lösung	ICP-MS-Methoden
DAN2.2	Pflanze	x	SM	DANSM-1	1:2	WasserSM1-7	K26MS	NHarz	WasserSM-IS	XXgesICPMS2.1
DAN2.2	Pflanze	x	SM+Hg	DANSMHg-1	1:2	WasserSM1-7		NHarz	WasserSM-IS	XXgesICPMS2.1
DAN2.2	Humus	x	SM	DANSM-1	1:2	WasserSM1-7	K26MS	NFVH	WasserSM-IS	XXgesICPMS2.1
DAN2.2	Humus	x	SM+Hg	DANSMHg-1	1:2	WasserSM1-7		NFVH	WasserSM-IS	XXgesICPMS2.1



Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS4.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2019

## QUECKSILBER

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
DAN2.2	6,1	18,3	2000

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	DAN2.2
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2
HFA	D47.1.6.2
HFA-Code	D;5;1;1;1;-2;1

**Hg**

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente ionisiert. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Nachdem die Analyt-Ionen sowie die (unerwünschten) Ionen des Plasmas durch zwei Konen in das Hochvakuum überführt wurden, wird der Ionen-Strom durch eine Ionenoptik gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet. Der Ionen-Strahl aus der Ionenoptik wird direkt in das Quadrupol zur Ionentrennung geleitet. Im Quadrupol werden die Ionen durch entsprechende Spannungssteuerung auf eine Spiralbahn gelenkt. Der gewünschte Effekt eines Massenspektrometers entsteht dadurch, dass zwei Spannungen so eingestellt werden, dass es jeweils nur für eine Masse eine stabile Flugbahn mit mehreren Umdrehungen gibt. Alle anderen Massen werden entweder in die Mitte der Quadrupol-Stäbe gezogen und dort abgeleitet oder sie verlassen die Spiralbahn nach außen und werden direkt von der Vakuumpumpe abgesaugt. Nur die Masse, für die gerade die richtigen Spannungs- und Frequenzverhältnisse angelegt sind, beschreibt eine stabile Spiralbahn, die am Detektor endet. Im digitalen Teil des Detektors sind mehrere Dynoden in Reihe geschaltet und dienen als Detektor und Verstärker in einem. Im analogen Teil für hohe Konzentrationen erfolgt eine Stromflussmessung, die in einen Messwert umgewandelt wird.

### Störungen:

Störungen können durch Isotope oder Molekülionen gleicher Masse oder doppelt geladene Ionen auftreten. Ein Teil der Störungen kann durch eine vor dem Quadrupol eingebaute Reaktions- und kollisionszelle beseitigt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S32.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICPMS1.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS4.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP RQ der Fa. Thermo Scientific  
 Zyklonmischkammer und Teflon-Zerstäuber  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber mit Probenzuführsystem PrepFAST 4DX P Fa. ESI Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt, Probenschleife: 1,5ml loop  
 Rechner mit Software QTegra  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 100 und 250 ml-Messkolben aus Teflon/ PFA  
 2000 und 5000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65% suprapur  
 Salzsäure (HCl) 37% p.A.  
 ICAP Q/RQ TUNE solution  
 ICAP Q/Qnova CALIBRATION solution  
 Sc, Ge, Re, Rh: ICP- Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

### Lösungen:

PrepFAST Rinse-Lösung /Autosampler Rinse-Lösung 1 und 2:  
 Ansatz der Spülsäure (2% HNO<sub>3</sub> und 0,5% HCl) für die drei Positionen =  
 100 ml HNO<sub>3</sub> und 25ml HCl im 5 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in die entsprechenden Gefäße einfüllen.

#### FAST Carrier-Lösung:

Ansatz der Trägerlösung (2% HNO<sub>3</sub>) =  
 40 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### PrepFAST Diluent/Carrier-Lösung:

Ansatz der Verdünnungslösung (0,5 % HNO<sub>3</sub>) =  
 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) im 2 l- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen und in das entsprechende Gefäß umfüllen.

#### Interner Standard:

Ansatz einer Ausgangs- /Stammlösung (Sc 50 ppm, Ge 50 ppm, Re 5 ppm, Rh 5 ppm) =  
 5 ml Sc, 5 ml Ge, 0,5 ml Re, 0,5 ml Rh und 2 ml HNO<sub>3</sub> im 100 ml PFA- Messkolben mit bidemin. Wasser auffüllen.

Aus dieser Stammlösung eine 1:100 Verdünnung in 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung zum Messen herstellen (mindestens 100 ml).

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS4.1	3

**Eichung/Standards:**

Stammlösungen:

Hg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 1 g/l Hg

Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Mg: ICP-Standard (Fa B. Kraft) => 10 g/l

Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S32.1 beschrieben.

**Hg**

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, angesetzt in 0,5 % HNO<sub>3</sub> mit Zusatz von 5 ppm Mg, die neben Hg auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S32.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0 µg/l Hg
DAN SM1	25 µg/l Hg
DAN SM2	50 µg/l Hg
DAN SM3	100 µg/l Hg
DAN SM4	200 µg/l Hg
DAN SM5	500 µg/l Hg

<u>Kontrollstandard</u>
K26MS 100 µg/l Hg

<u>Methode:</u>	DANSM-1
Element:	Hg
Masse:	201.9706430
Messbereich [µg/l]:	BG – OMG 18,3 - 2000
<u>Standards:</u>	DAN SM0 DAN SM1 DAN SM2 DAN SM3 DAN SM4 DAN SM5
<u>Bemerkungen:</u>	<u>Kollisions/Reaktions-</u> <u>zelle:</u> Gasfluss H <sub>2</sub> : 0,5 ml Gasfluss He: 4,5 ml

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
Hg	Hgges	ICP-MS	HgHggesICPMS4.1	4

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICPMS1.1 beschrieben.

Die Aufschlusslösungen werden 1:2 verdünnt.

Die Geräteparameter werden am ICP-MS-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Templates (DANSM-1) mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S32.1 zusammengestellt.

Als Probengefäße werden Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

**Hg**

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K26MS; Messung nach der Eichung, alle 10 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	NHARZ; erlaubte Abweichung 10 %.

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen Hg-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs bearbeitet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC2.2	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 15.7.2012

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,005	0,015	15,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 14911
HFA	D30.1.4.6
HFA-Code	0713401

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Kationen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit Carboxylgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine verdünnte Salpetersäurelösung verwendet. Diese hat eine außerordentlich hohe Ionenäquivalentleitfähigkeit. Daher nimmt auf Grund der geringeren Ionenäquivalentleitfähigkeit der getrennten Kationen die Leitfähigkeit ab, wenn die Kationen die Trennsäule mit dem Eluenten verlassen und in die Leitfähigkeitsdetektorzelle gelangen. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Kations geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Kationen-Chromatogramm doppelt aufgenommen und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (= linear durch Null) und den niedrigen Messbereich (= linear) ausgewertet. In dem 2-Kanal-System werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC2.1

**K**

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten	Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991
Sammelanhang S17.3: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC2.1	Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC2.2	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

2-Kanal-IC-Anlage Fa. Metrohm, bestehend aus:

2 IC-Pumpen 818

2 Leitfähigkeitsdetektoren 819

IC-Separation-Center 820 mit Säulenofen

IC-Liquid-Handling-Einheit 833

2 Pulsationsdämpfer

IC-Eluent-Degaser 837

IC-Probengeber 838

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5

b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software:

a. zur Anlagensteuerung: IC-Net

b. zur Chromatogrammauswertung: MagIC-Net

**K**

### Chemikalien:

Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>, 1 M

### Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 12 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

1 g/l K: 1 g/l Kalium als Kaliumnitrat => 1 g/l K

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.  
⇒ 0,01 g/l K, NH<sub>4</sub>, Na, Ca, Mg

#### Haltbarkeit:

Die Stammlösung II ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

<u>Kontrollstandard</u>	
K1IC:	2,0 mg/l K
K2IC:	0,1 mg/l K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC2.2	-	3

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S17.3) mit insgesamt 19 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung II und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC2.1 beschrieben.

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

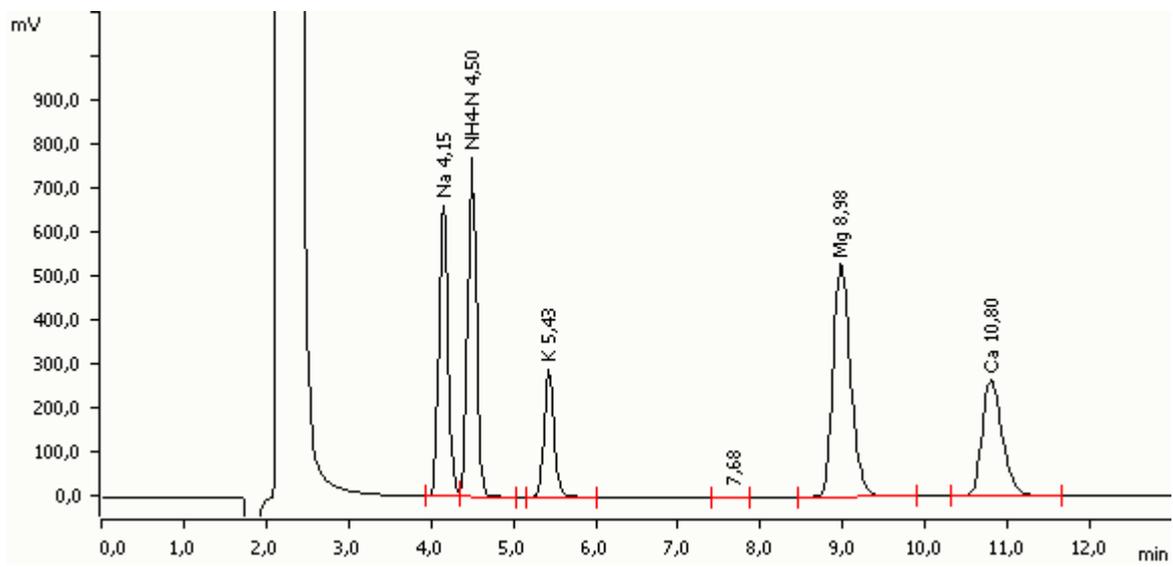
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l K), K2IC (0,1 mg/l K), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC).
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE3IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %.

**K**

**Auswertung/Datendokumentation:**

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Kalium-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS zu bearbeiten.

**Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC3.1	-	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 20.12.2015

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULLIC	0,008	0,026	15,0

geeignet für:

Boden	
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 14911
HFA	D30.1.4.6
HFA-Code	D;7;1;3;2;-1;1;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Bei der Ionenchromatographie werden zunächst die Kationen über eine Austauschersäule getrennt, und anschließend über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert und quantifiziert. Die Trennung der Kationen erfolgt durch Ionenaustausch zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Die stationäre Phase in der Austauschersäule besteht in diesem Fall aus einem Polyvinylalkohol mit Carboxylgruppen als funktionellen Gruppen, an die entsprechende Gegenionen gebunden sind. Diese können gegen die zu trennenden Ionen der Probelösung, die in die mobile Phase eingespritzt wird, ausgetauscht werden. Der Austauschprozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen ionischen Komponenten einer Probe wandern deshalb aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase unterschiedlich schnell durch die Säule und werden so getrennt. Als Eluent (= mobile Phase) wird hier eine verdünnte Salpetersäurelösung verwendet. Diese hat eine außerordentlich hohe Ionenäquivalentleitfähigkeit. Daher nimmt auf Grund der geringeren Ionenäquivalentleitfähigkeit der getrennten Kationen die Leitfähigkeit ab, wenn die Kationen die Trennsäule mit dem Eluenten verlassen und in die Leitfähigkeitsdetektorzelle gelangen. Über eine Integration der Peakfläche des gemessenen Leitfähigkeitspeaks kann auf die Konzentration des jeweiligen Kations geschlossen werden. Zur genaueren Erfassung des niedrigen Messbereichs (bis 0,25 ppm) wird das Kationen-Chromatogramm doppelt aufgenommen, und mit unterschiedlichen Eichkurven für den hohen Messbereich (Kurventyp: linear durch 0, Gewichtung 1) und den niedrigen Messbereich (Kurventyp: linear, Gewichtung 1) ausgewertet. Mit Flex 1 (Anionen) und Flex 2 (Kationen) werden An- und Kationen parallel bestimmt.

### Störungen:

Huminstoffe können durch Adsorption auf der Säule die Trenneigenschaften der Säule verändern. Weitere Störungen: siehe Gerätekurzanleitung IC3.1

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Chromatogramm mit Retentionszeiten	Weiß, J. Ionenchromatographie, VCH Verlag, 1991
Sammelanhang S29.1: Grundeichung + Geräteparameter Gerätekurzanleitung IC3.1	Gjerde, D.T.; Fritz, J.S. Ion Chromatography, 2nd Edition, Hüchtig Verlag, 1987

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

2 Compact IC Flex- Anlagen Fa. Metrohm, bestehend aus:

Compact IC Flex 1 Anionen mit MSM Suppressor und MCS-Suppressor

Compact IC Flex 2 Kationen

IC-Probengeber 858 Professional Sample Processor

Probenröhrchen mit Durchstichdeckel

Säulen:

a. Anionen-Säule: Metrosep A Supp 5 -100 mit Vorsäule Metrosep A Supp 4/5

b. Kationen-Säule: Metrosep C3 -250 mit Vorsäule Metrosep C3 S Guard

2 Metrosep RP-Guard

Probenschleifen:

a. Anionen: 20 µl

b. Kationen: 50 µl

Software: MagIC-Net3.1

### Chemikalien:

Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>, 1 M

**K**

### Lösungen:

Eluent-Kationen: In einen 2 l-Messkolben werden 10 ml 1 M Salpetersäure gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 2 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

1 g/l K: 1 g/l Kalium als Kaliumnitrat => 1 g/l K

Stammlösung II: Je 1 ml K-, NH<sub>4</sub>-, Na-, Ca-, und Mg-Stammlösung werden in einen 100 ml-Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. reinst auf 100 ml aufgefüllt.  
⇒ 0,01 g/l K, NH<sub>4</sub>, Na, Ca, Mg

#### Haltbarkeit:

Die Stammlösung II ist ca. 1 Monat geschlossen im Kühlschrank haltbar.

<u>Kontrollstandard</u>	
K1IC:	2,0 mg/l K
K2IC:	0,1 mg/l K

Das Gerät wird durch eine aufwendige Grundeichung (siehe Sammelanhang S29.1) mit insgesamt 18 Standards für 2 Eichbereiche geeicht. Die Standards für den niedrigen Messbereich werden mit der Stammlösung II und für den hohen Messbereich mit den 1 g/l-Lösungen hergestellt. Diese Grundeichung wird durch die Kontrollstandards K1IC und K2IC vor jeder Messung geprüft. Bei

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
K	Kges	IC	KKgesIC3.1	-	3

Abweichungen von mehr als 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC) muss die Ursache für die zu hohe Abweichung gefunden und abgestellt werden, oder eine neue Grundeichung durchgeführt werden.

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung IC3.1 beschrieben.

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

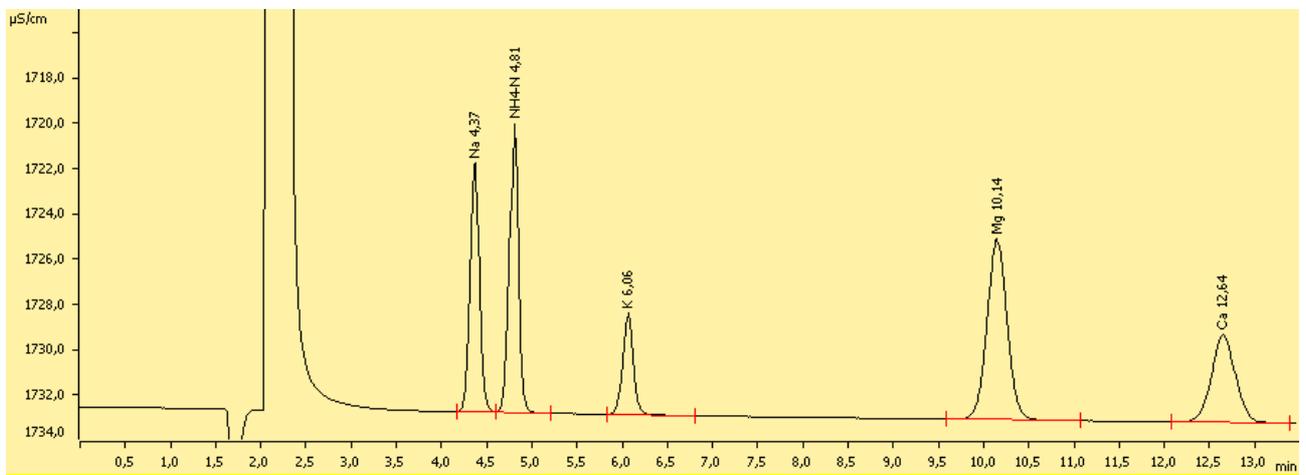
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt1.1	K1IC (2,0 mg/l K), K2IC (0,1 mg/l K), Messung nach der Eichung, alle 15 Proben; erlaubte Abweichung 5 % (K1IC), bzw. 10 % (K2IC).
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Alle 50 Proben wird der Standard Wasser HE3IC mitgemessen; erlaubte Abweichung 5 %.

**Auswertung/Datendokumentation:**

Im Anschluss an die Messung müssen alle Chromatogramme daraufhin kontrolliert werden, ob die automatische Flächenintegration richtig durchgeführt wurde. Gegebenenfalls muss eine Nachintegrationen vorgenommen werden.

Die Kalium-Konzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten einzutragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQs zu bearbeiten.

**K**

**Chromatogramm der Kationenmessung mit Retentionszeiten:**

Chromatogramm des Kontrollstandards K1IC

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP19.2	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.01.2019

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW2.1, OAKWEG3.1	0,014	0,045	100

geeignet für:

Boden	OAKW2.1, OAKWEG3.1
Humus	OAKW2.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D30.1.6.4
HFA-Code	D;4;1;2;1;-1;0

**Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

**K**

**Störungen:**

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Sammelanhang S33.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICP6.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP19.2	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 6500 der Fa. Thermo Fisher mit axialer und radialer Plasmabetrachtung (DUO-Option)  
 Standard-Injektorrohr 2 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac mit Probenrack für 60 Positionen für Hauptelemente, bzw. 21 Positionen für Schwermetalle  
 PP-Röhrchen Natur, 12 ml, Fa. Greiner bio-one  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Laminar Flow Box FBS der Fa. Spetec, für Probengeber (zur Verhinderung von Staubeintrag in die Probengefäße)  
 Rechner mit Software QTEGRA  
 5000 ml Varipette, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA  
 Mischfitting (Fa. Thermo Fisher) zur zur gleichmässigen Vermischung von Probelösung und internem Standard  
 Dilutor der Fa. Hamilton

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Y, AAS-Standard Yttrium 1 g/l Y (Fa B. Kraft)

**K**

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.  
 Interner Standard: 10 ml Yttriumlösung werden in einen 1 l Glaskolben gegeben, mit 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O demin. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l K

As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:  
 ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

Im folgenden wird nur die Herstellung der K-Standardlösungen beschrieben. Die Zugaben aller anderen Elemente, die sich auch in den beschriebenen Lösungen befinden, werden im Sammelanhang S33.1 beschrieben.

Standardlösung KW 1: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,125 ml des 10 g/l K enthaltenden

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP19.2	3

ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 50 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 200 µg/l Pb und Zn, 2 mg/l Mn, Na, S und Ti, 5 mg/l Fe, K und Mg, 10 mg/l P, 20 mg/l Ca und 200 mg/l Al.

Standardlösung KW 2: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 1,25 ml des 10 g/l K enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 100 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 500 µg/l Pb und Zn, 1 mg/l Ti, 2 mg/l Ba und Mg, 8 mg/l P, 10 mg/l Fe, Mn und Na, 50 mg/l Ca und K und 100 mg/l Al.

Standardlösung KW 3: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,25 ml des 10 g/l K enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 200 µg/l Cd, Co, Cr, Cu und Ni, 1000 µg/l Pb und Zn, 0,5 mg/l Al und Ca, 1 mg/l Mn, 5 mg/l Ti, 6 mg/l P, 8 mg/l Na, 10 mg/l K und Mg, 200 mg/l Fe.

Standardlösung KW 4: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,5 ml des 10 g/l K enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 400 µg/l Co, Cr, Cu und Ni, 2000 µg/l Pb und Zn, 4 mg/l Na und P, 5 mg/l S, 10 mg/l Ca und Ti, 20 mg/l K, Mg und Mn, 50 mg/l Al, 100 mg/l, Ca.

Standardlösung KW 5: In einen 250 ml PFA-Kolben werden 0,05 ml des 10 g/l K enthaltenden ICP-Konzentrates, sowie die entsprechenden Mengen der anderen Elemente gegeben (siehe Sammelanhang S33.1), mit 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. versetzt und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

=> 1000 µg/l Cu und Ni, 4000 µg/l Pb und Zn, 2 mg/l K und P, 5 mg/l Mn, 6 mg/l Na, 10 mg/l Al und S, 50 mg/l Fe und Mg, 100 mg/l Ca.

**K**

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP19.2	4

**Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:**

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S33.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
KW 1	5,0 mg/l K
KW 2	50,0 mg/l K
KW 3	10,0 mg/l K
KW 4	20,0 mg/l K
KW 5	2,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l K

<u>Methode:</u>	OAKW2.1Boden OAKW2.1Humus OAKWEG3.1Boden	OAKW2.1Boden OAKW2.1Humus OAKWEG3.1Boden
Element:	K	K
Wellenlänge:	766.490	766.490
Plasma- beobachtung:	radial	radial
Messbereich [mg/l]:	BG – 10	10 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank KW 1 KW 2 KW 5	KW 3 KW 4 KW 5
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: fixed Pos. rechts: fixed	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 1  <u>Untergrund- Korrektur:</u> Pos. links: fixed Pos. rechts: fixed

**K**

Zur Herstellung der Blank-Lösung werden 7,5 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

**Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP6.1 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP19.2	5

Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S33.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

**K**

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>K</b>	<b>Kges</b>	<b>ICP(sim)</b>	<b>KKgesICP19.2</b>	<b>6</b>

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP20.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

**K A L I U M**

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
ANULL, ANULLIC, EXT1:2H2O1.1, GBL1.1, DAN1.1, DAN2.2	0,011	0,034	75

geeignet für:

Boden	EXT1:2H2O1.1, GBL1.1
Humus	DAN1.1, DAN2.2
Pflanze	DAN1.1, DAN2.2
Wasser	ANULL, ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D30.1.4.4, D30.1.5.4 und D30.1.6.4
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;0

**Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

**K**

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: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Ionenchromatograph Fa. Metrohm Sammelanhang S24.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung Kurzanleitung ICP5.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP20.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Rechner mit Software iTeva  
 Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und  
 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 1000 ml und 2000 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 150 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 5 l aufgefüllt.

**K**

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l K

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, S:  
 Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 5 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S24.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S24.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
HE 1	5,0 mg/l K
HE 2	2,5 mg/l K
HE 3	0,5 mg/l K
HE 4	10,0 mg/l K
HE 5	20,0 mg/l K
HE 6	50,0 mg/l K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP20.1	3

<u>Kontrollstandard</u>	
K1	10,0 mg/l K

<u>Methode:</u>	ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze DAN1.1Humus DAN2.2Humus	ANULL ANULLIC EXT1:2H2O1.1 GBL1.1 DAN1.1Pflanze DAN2.2Pflanze DAN1.1Humus DAN2.2Humus
Element: Wellenlänge: Messbereich [mg/l]: <u>Standards:</u>	K 766.490 BG – 0,5 Blank HE 3	K 766.490 0,5 - OMG Blank HE 1 HE 2 HE 3 HE 4 HE 5 HE 6
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2	Fensterweite: 20 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 1 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 19 Pixelanzahl: 2

**K**

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden in 2 %-iger HNO<sub>3</sub> (30 ml HNO<sub>3</sub> 65 %, p.a. in 1000 ml) in 1 Liter Glaskolben angesetzt.

### Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S24.1 zusammengestellt. Wässrige Proben werden vor dem Messen mit 180 µl HNO<sub>3</sub> konz. pro 6 ml Probe versetzt.

**Achtung:** Wegen der Säurezugabe bei wässrigen Proben beträgt der Verdünnungsfaktor 1,03. Werden Proben verdünnt, müssen die durch die zusätzliche Säurezugabe veränderten Verdünnungsfaktoren beachtet werden.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP20.1	4

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K1; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Al-Bilanz	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 % Bei Pflanzenproben: Standard NHARZ, erlaubte Abweichung 10 % Bei Humusproben: Standard NFVH, erlaubte Abweichung 10 %

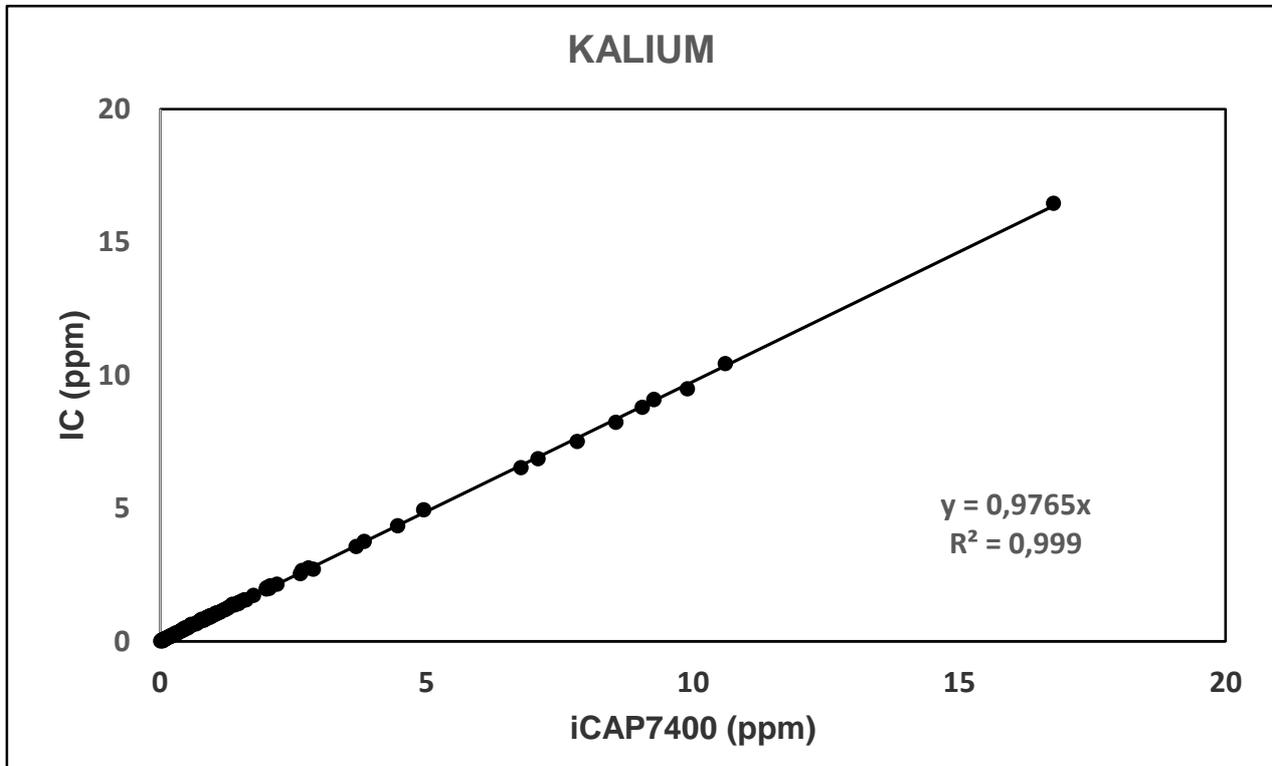
**K**

### Auswertung/Datendokumentation:

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

**Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode KKgesICP7.3 und der hier beschriebenen Methode an der Wasserserie 2013W078 (151 Proben):



Anhang Nr.

1

für

K

Kges

ICP(sim)

KKgesICP20.1

K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP21.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.05.2014

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
AKE1.1, AKEG1.1, AKH3.1, AKT2.1	0,006	0,019	30

geeignet für:

Boden	AKE1.1, AKEG1.1, AKT2.1
Humus	AKEG1.1, AKH3.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D30.1.5.4
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;0;

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Die Probelösung wird in einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma, das aus ionisiertem Argon besteht, auf bis zu 8000°C erhitzt. Dadurch werden die zu bestimmenden Elemente in einen angeregten atomaren Zustand überführt und emittieren Licht spezifischer Wellenlängen. Das emittierte Licht wird über ein Prisma und ein Gitter spektral zerlegt, und die Intensität des Lichtes bei den elementspezifischen Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente mit einer speziellen Digitalkamera (CID) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten bei Probe- und Standardlösungen kann auf die Elementkonzentrationen in der Probelösung geschlossen werden.

**K**

### Störungen:

Verschiebungen des Untergrundes durch Matrixeinflüsse werden durch Setzen von 2 Untergrundkorrekturpunkten an geeigneter Stelle (keine Störung durch Linien anderer Elemente) ausgeglichen.

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Gerätevergleich iCAP 7400 mit Iris Advantage	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002
Sammelanhang S25.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung	Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987
Kurzanleitung ICP5.1	

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP21.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher

Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber

In den Zerstäubergasstrom eingebauter Argonbefeuchter

Standard-Injektorrohr 2 mm, für stark salzhaltige Lösungen

Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac

Rechner mit Software iTeva

Varipette 10-100 µl, Varipette 100-1000 µl, Varipette 500-5000 µl sowie 250 µl, 500 µl und

1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf

250 ml-Messkolben aus Glas

### Chemikalien:

keine

### Lösungen:

keine

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: Standard (Fa B. Kraft) => 5 g/l K

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na: Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 5 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S25.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S25.1), verwendet:

<u>Standards</u>	
Blank	0,0 mg/l K
AKE 1	10,0 mg/l K
AKE 2	20,0 mg/l K
AKE 3	5,0 mg/l K
AKE 4	2,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K5	10,0 mg/l K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP21.1	3

<u>Methode:</u>	AKE1.1 AKEG1.1 AKH3.1 AKT2.1
Element: Wellenlänge: Messbereich[mg/l]: <u>Standards:</u>	K 766.490 BG – OMG Blank AKE 1 AKE 2 AKE 3 AKE 3
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 2 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 3 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 17 Pixelanzahl: 2

**K**

Der Blank, die Standards und der Kontrollstandard werden mit der jeweils verwendeten Perkolutionslösung in 250 ml Glaskolben angesetzt.

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S25.1 zusammengestellt.

AKEG-Perkolate werden mit 180 µl 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. pro 6 ml Probe versetzt und 1:5 verdünnt. Die Standards werden mit 1:5 verdünnter Perkolutionslösung angesetzt und ebenfalls angesäuert (3 ml 65 %iger HNO<sub>3</sub> p.a. auf 100 ml).

AKT- und AKH-Perkolate werden vor dem Messen 1:2 verdünnt. Die Standards werden mit 1:2 verdünnter Perkolutionslösung angesetzt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP21.1	4

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

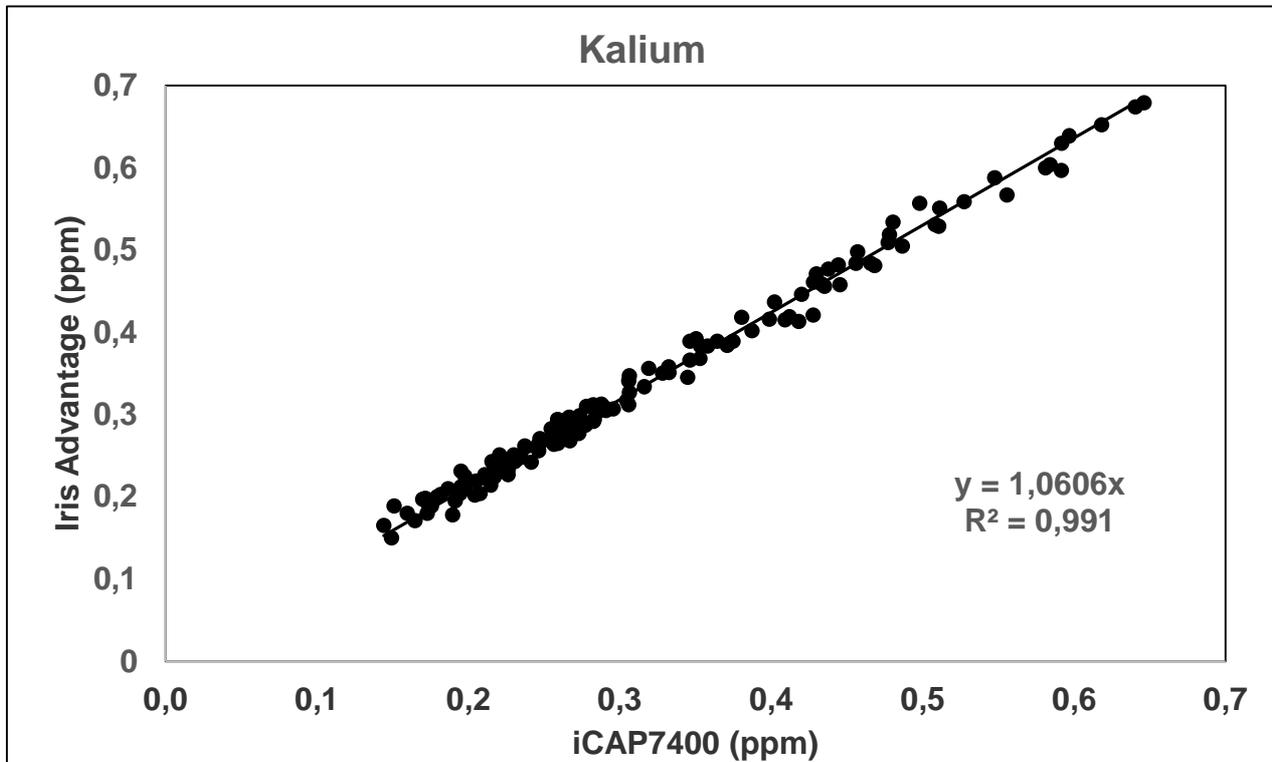
Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K5; Messung nach der Eichung, alle 24 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 5 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards Harste30-50, BZE-THUE, Solling0-10, Solling0-10neu, BioSoil und BZE-HUM; erlaubte Abweichung 10 % - 15 %

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

**Methodenvergleich ICP Iris Advantage mit iCAP 7400**

Darstellung einer Vergleichsmessung der Methode KKgesICP10.1 und der hier beschriebenen Methode an den Bodenserien 2013B057 und 2013B059 (140 Proben):



Anhang Nr.

1

für

K

Kges

ICP(sim)

KKgesICP21.1

K

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP22.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.08.2014

## K A L I U M

Untersuchungsmethode	NG	BG	OMG
OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1	0,015	0,046	100

geeignet für:

Boden	OAKW2.1, OAKWEG2.1, OAKWEG2.2, OAKWEG3.1
Humus	OAKW1.1, OAKW1.2, OAKW2.1
Pflanze	
Wasser	

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 11885
HFA	D30.1.6.4
HFA-Code	D;4;1;2;-1;-1;0;

**Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:**

**K**

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 S26.1: Geräteparameter und Standardzusammensetzung  Kurzanleitung ICP5.1	Nölte: ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker; Weinheim, 2002 Montaser, Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry; Weinheim, 1987

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP22.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

iCAP 7400 Radial der Fa. Thermo Fisher  
 Zyklonmischkammer und konzentrischer Meinhard-Zerstäuber  
 In den Zerstäubergasstrom eingebauten Argonbefeuchter  
 Standard-Injektorrohr 1,5 mm, für wässrige und salpetersaure Lösungen  
 Probengeber ASX-520 der Fa. Cetac  
 Szintillationsgefäße, 20 ml, Fa. Sarstedt  
 Rechner mit Software iTeva  
 100 µl, 1000 µl und 5000 µl Varipetten, sowie 250 µl, 500 µl und 1000 µl Pipetten der Fa. Eppendorf  
 250 ml und 500 ml-Messkolben aus PFA

### Chemikalien:

Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 65 %, p.a.  
 Salzsäure (HCl), 25 %, p.a.

### Lösungen:

Spülsäure: 30 ml 65 % HNO<sub>3</sub> p.a. werden mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

### Eichung/Standards:

#### Stammlösungen:

K: ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => 10 g/l K

As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn:  
 ICP-Standard (Fa B. Kraft) => jeweils 1 g/l

Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, S, Ti:  
 ICP-Konzentrat (Fa B. Kraft) => jeweils 10 g/l

#### Standardlösungen:

Die Zusammensetzung der Standardlösungen ist im Sammelanhang S26.1 beschrieben.

### Einzelbestimmung/Mehrelementbestimmung:

Es werden folgende Standardlösungen, die neben K auch andere Elemente enthalten (siehe Sammelanhang S26.1), verwendet:

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP22.1	3

<u>Standards</u>	
KW 0	0,0 mg/l K
KW 1	5,0 mg/l K
KW 2	1,0 mg/l K
KW 3	40,0 mg/l K
KW 4	20,0 mg/l K
KW 5	10,0 mg/l K
KW 6	60,0 mg/l K
KW 7	100,0 mg/l K
KW 8	80,0 mg/l K

<u>Kontrollstandard</u>	
K24	10,0 mg/l K

<u>Methode:</u>	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus	OAKW2.1Boden OAKWEG2.1Boden OAKWEG2.2Boden OAKWEG3.1Boden OAKW1.1Humus OAKW1.2Humus OAKW2.1Humus
Element:	K	K
Wellenlänge:	766.490	766.490
Messbereich [mg/l]:	BG – 10	10 – OMG
<u>Standards:</u>	Blank KW 1 KW 2 KW 5	KW 1 KW 3 KW 4 KW 5 KW 6 KW 7 KW 8
<u>Bemerkungen:</u>	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 1	Fensterweite: 21 Pixelbreite: 3 Pixelhöhe: 2  <u>Untergrund-</u> <u>Korrektur:</u> Pos. links: 2 Pixelanzahl: 2 Pos. rechts: 18 Pixelanzahl: 1

**K**

Zur Herstellung der Blindlösung, der Standards und des Kontrollstandards werden 30 ml der 25 %igen HCl p.a. und 10 ml der 65 %igen HNO<sub>3</sub> p.a. in einen 250 ml PFA-Kolben gegeben und mit H<sub>2</sub>O bidemin. aufgefüllt.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
K	Kges	ICP(sim)	KKgesICP22.1	4

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in der Gerätekurzanleitung ICP5.1 beschrieben. Die Geräteparameter werden am ICP-Gerät durch Eingabe des jeweiligen Methodennamens mit der höchsten Revisions-Nummer aufgerufen. Sie sind im Sammelanhang S26.1 zusammengestellt. Als Probengefäße werden säuregespülte Szintillationsgefäße (20 ml, Fa. Sarstedt) verwendet.

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Kontrollstandard	QKSt.1.1	K24; Messung nach der Eichung, alle 15 Proben und nach jeder Eichungswiederholung; erlaubte Abweichung 3 %
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Standardmaterial	QStM1.1	Für Standards ISE974, ISE974Lösung, BZE-SAC, NFVH; erlaubte Abweichung 10 %.

**K**

### **Auswertung/Datendokumentation:**

Die gemessenen K-Konzentrationen werden in die entsprechenden Datenblätter eingetragen, bzw. mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm RELAQS bearbeitet.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	<u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u>	LFLFLFM1.3	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2013

## LEITFÄHIGKEIT

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(10)	1000
------------------------------	--	------	------

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL, ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11265
HFA	D77.1.4.2
HFA-Code	D;12;1;3;2;-3;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Salzlösungen bestehen aus geladenen Teilchen (Anionen und Kationen) die im elektrischen Feld wandern.

Der dadurch bewirkte Ladungstransport ist umso größer, je mehr geladene Teilchen in der Lösung sind, d.h. der Widerstand einer Lösung wird kleiner, und die Leitfähigkeit der Lösung grösser. Die spezifische Leitfähigkeit (LF) einer Lösung wird neben der Ionenkonzentration durch den Abstand der Elektroden (l) und die Elektrodenfläche (A) bestimmt (s. Formel unten).

Die Größe l/A wird als Zellkonstante bezeichnet. Sie ist bei gegebener Elektrode gleich und kann mit einer KCL-Lösung bekannter Leitfähigkeit ermittelt werden.

$$LF [\mu\text{S}/\text{cm}] = l [\text{cm}] / A [\text{cm}^2] * 1 / R [\mu\text{S}]$$

l = Abstand der Elektroden

A = Fläche der Elektroden

R = Widerstand der Lösung

**LF**

### Störungen:

---

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: TIT5.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	<u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u>	LFLFLFM1.3	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

LF-Meter: 856 Conductivity Module

Leitfähigkeitsmesszelle 6.2324.010 mit integriertem Temperaturfühler

Software tiamo 2.3

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

### Chemikalien:

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

### Lösungen:

Leitfähigkeitsstandard: 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 25 °C von Metrohm, Best.Nr. 6.2324;  
 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 25 °C, 1278  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 20 °C,  
 von Mettler-Toledo, Best.Nr.: 51302049  
 1,41  $\text{mS}/\text{cm}$  +/- 1% bei 25 °C von Merck, Best.Nr. 1.01553

oder :

0,01 M KCl-Lösung: 0,746 g des bei 105 °C getrockneten, und im Exsikkator über Silicagel aufbewahrten KCl wird in einen 1-l-Meßkolben abgewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

**LF**

### Eichung/Standards:

Die Kontrolle der eingegebenen Zellkonstante erfolgt mit dem Leitfähigkeitsstandard oder der 0,01 M KCl-Lösung (siehe Gerätekurzanleitung TIT5.1).

### Durchführung:

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen TIT5.1 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	<u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u>	LFLFLFM1.3	3

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV mit ALK	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV ohne ALK	QIB3.1	Siehe Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die LF-Werte werden in Listen notiert und ins LIMS-System eingegeben.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>LF</b>	<b>LF</b>	<b><u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u></b>	<b>LFLFLFM1.3</b>	<b>4</b>

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	<u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u>	LFLFLFM3.1	1

**Elementbestimmungsmethode:**

Datum: 01.03.2013

## LEITFÄHIGKEIT

Untersuchungsmethode

NG

BG

OMG

ANULL, EXT1:2H2O1.1, GBL 1.1		(10)	1000
------------------------------	--	------	------

geeignet für:

Boden	GBL1.1, EXT1:2H2O1.1
Humus	
Pflanze	
Wasser	ANULL, ANULLIC

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11265
HFA	D77.1.4.2
HFA-Code	D;12;1;3;2;-3;-3

### Prinzip der Methode/chem. Reaktionen:

Salzlösungen bestehen aus geladenen Teilchen (Anionen und Kationen) die im elektrischen Feld wandern.

Der dadurch bewirkte Ladungstransport ist umso größer, je mehr geladene Teilchen in der Lösung sind, d.h. der Widerstand einer Lösung wird kleiner, und die Leitfähigkeit der Lösung grösser. Die spezifische Leitfähigkeit (LF) einer Lösung wird neben der Ionenkonzentration durch den Abstand der Elektroden (l) und die Elektrodenfläche (A) bestimmt (s. Formel unten).

Die Größe  $l/A$  wird als Zellkonstante bezeichnet. Sie ist bei gegebener Elektrode gleich und kann mit einer KCL-Lösung bekannter Leitfähigkeit ermittelt werden.

$$LF [\mu\text{S}/\text{cm}] = l [\text{cm}] / A [\text{cm}^2] * 1 / R [\mu\text{S}]$$

l = Abstand der Elektroden

A = Fläche der Elektroden

R = Widerstand der Lösung

**LF**

### Störungen:

---

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Gerätekurzanleitung: TIT5.1	H. Christen: Lehrbuch der anorg. Chemie Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	<u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u>	LFLFLFM3.1	2

### **Analysengeräte und Zubehör:**

Automatisches pH/LF/Titrations-Messsystem der Fa. Metrohm, bestehend aus:

Titratoren: 888 Titrande

Probengeber: 815 Robotic USB Sample Processor XL

LF-Meter: 856 Conductivity Module

Leitfähigkeitsmesszelle 6.2324.010 mit integriertem Temperaturfühler

Probengefäße LDPE, 75 ml, Länge 8,5 cm, Nalgene

Software tiamo 2.3

### **Chemikalien:**

Kaliumchlorid: KCl (p.a.)

### **Lösungen:**

Leitfähigkeitsstandard: 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 25 °C von Metrohm, Best.Nr. 6.2324;

1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 25 °C, 1278  $\mu\text{S}/\text{cm}$  +/- 1% bei 20 °C,  
von Mettler-Toledo, Best.Nr.: 51302049

1,41  $\text{mS}/\text{cm}$  +/- 1% bei 25 °C von Merck, Best.Nr. 1.01553

oder :

0,01 M KCl-Lösung: 0,746 g des bei 105 °C getrockneten, und im Exsikkator über Silicagel aufbewahrten KCl wird in einen 1-l-Meßkolben abgewogen und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt.

**LF**

### **Eichung/Standards:**

Die Kontrolle der eingegebenen Zellkonstante erfolgt mit dem Leitfähigkeitsstandard oder der 0,01 M KCl-Lösung (siehe Gerätekurzanleitung TIT5.1).

### **Durchführung:**

Die Durchführung der Messung erfolgt wie in den Gerätekurzanleitungen TIT5.1 beschrieben.

Element	Form	Gerät	Methoden-Nr.	Seite
LF	LF	<u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u>	LFLFLFM3.1	3

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt:

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Wiederholungsmessungen	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz IBW	QIB1.2	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV mit ALK	QIB2.1	Siehe Methodenbeschreibung
Ionen/Leitfähigkeitsbilanz NFV ohne ALK	QIB3.1	Siehe Methodenbeschreibung
Leitfähigkeitsbilanz EU	QLFEU1.1	Siehe Methodenbeschreibung

**Auswertung/Datendokumentation:**

Die LF-Werte werden mit dem Datenverarbeitungs- und Übertragungsprogramm Relaq3 bearbeitet und ins LIMS-System übertragen.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Gerät</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>LF</b>	<b>LF</b>	<b><u>Autom. LF-Messsystem Metrohm</u></b>	<b>LFLFLFM3.1</b>	<b>4</b>