

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge —
Anions (group D) — Part 32: Determination of antimony by atomic absorption
spectrometry (D 32)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires
et des boues — Anions (groupe D) — Partie 32: Dosage du antimoine par spectro-
métrie d'absorption atomique (D 32)

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Anhang A).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Zu DIN 38405 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang A.

Anhang A ist informativ.

Einleitung

Antimon kann in den Wertigkeitsstufen –3, 0, 3 und 5 vorliegen. In Wasser kommt Antimon in organischen und anorganischen Verbindungen vor.

Abschnitt 4 beschreibt ein Verfahren unter Verwendung der Graphitrohrtechnik, in Abschnitt 5 wird ein Verfahren mit der Hydrid-Technik behandelt.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung von Antimon in Wasser fest.

Das Verfahren nach Abschnitt 4 ist geeignet zur Bestimmung von Antimon in Wasser in Massenkonzentrationen von 10 µg/l bis 100 µg/l bei einem Dosier-
volumen von 20 µl. Durch Verdünnen oder durch Wahl kleinerer Proben-
volumina kann der Anwendungsbereich zu höheren Konzentrationen erweitert
werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 21

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DINDeutsches Institut für Normung e.V.

In Schlämmen und Sedimenten kann das Antimon nach Aufschluss (z. B. nach DIN 38414-7) bestimmt werden.

Das Verfahren nach Abschnitt 5 ist geeignet zur Bestimmung von Antimon in Wasser in Massenkonzentrationen von 1 µg/l bis 10 µg/l. Durch Verdünnen kann der Anwendungsbereich zu höheren Konzentrationen erweitert werden.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 12348

Laborgeräte aus Glas — Rundkolben und Stehkolben, mit Kegelhülse, Kegel 1 : 10

DIN 12591

Laborgeräte aus Glas — Dimrothkühler mit Kegelschliffen

DIN 12664-1

Laborgeräte aus Glas — Messkolben mit einer Marke — Messkolben mit Bördeirand, Kegelhülse und Kegelschliffverbindung

DIN 12680-1

Laborgeräte aus Glas — Messzylinder mit Strichteilung

DIN 12691

Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS

DIN 38402-11

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 11: Probenahme Abwasser (A 11)

DIN 38402-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12)

DIN 38402-13

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)

DIN 38402-14

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A 14)

- DIN 38402-15
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Fließgewässern (A 15)
- DIN 38402-16
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus dem Meer (A 16)
- DIN V 38402-17
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von fallenden, nassen Niederschlägen in flüssigem Aggregatzustand (A 17)
- DIN 38402-18
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Wasser aus Mineral- und Heilquellen (A 18)
- DIN 38402-19
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (A 19)
- DIN 38402-51
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
- DIN 38414-7
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Schlamm und Sedimente (Gruppe S) — Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S 7)
- DIN 51401-1
Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) — Begriffe
- DIN EN ISO 5667-13
Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 13: Anleitung zur Probenahme von Schlämmen aus Abwasserbehandlungs- und Wasseraufbereitungsanlagen (ISO 5667-13 : 1997); Deutsche Fassung EN ISO 5667-13 : 1997

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die Begriffe nach DIN 51401-1.

4 Bestimmung von Antimon durch Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrofen

4.1 Grundlage des Verfahrens

Die Wasserprobe und eine Isoformierungslösung werden in das Graphitrohr eines im Atomabsorptionsspektrometer eingebauten Graphitrohrofens injiziert. Die zeitintegrierte Extinktion (Peakfläche) wird bei einer Wellenlänge von 217,6 nm und einer Spaltbreite von 0,2 nm gemessen.

ANMERKUNG: Bei Verwendung größerer Spaltbreiten können auch bei Geräten mit einer Untergrundkorrektur unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts erhebliche spektrale Interferenzen durch Linienüberlappung auftreten.

4.2 Störungen

Folgende Ionen stören die Bestimmung nicht, sofern ihre Massenkonzentrationen 1000 mg/l nicht überschreiten: Blei, Chrom, Kupfer, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Zink, sowie Chlorid, Phosphat und Sulfat.

Bei Verwendung einer Untergrundkorrektur mit einem Kontinuumsstrahler können Eisen und Cobalt die Antimonbestimmung stören, wenn ihre Massenkonzentrationen 100 mg/l überschreiten. Nickel stört erst in Massenkonzentrationen über 500 mg/l.

Bei Verwendung einer Untergrundkorrektur unter Ausnutzung des Zeeman-Effektes stören Eisen und Cobalt bis 500 mg/l nicht.

Kombinationen der genannten Ionen können bereits bei niedrigeren Massenkonzentrationen zu Messwerterniedrigungen oder -erhöhungen führen. Bei Proben, deren Matrixeinfluß nicht bekannt ist, muss das Additionsverfahren (nach 4.7.3) angewandt werden. Störungen durch Untergrundabsorption lassen sich durch Einsatz eines Untergrundkompensators weitgehend vermeiden.

ANMERKUNG: Spektrale Störungen, z. B. durch Eisen und Cobalt bei Verwendung einer Untergrundkorrektur mit einem Kontinuumsstrahler, lassen sich durch das Additionsverfahren nicht beseitigen.

4.3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Antimon durch Atomabsorptionsspektrometrie (D 32) im Graphitrohrofen (1):

Verfahren DIN 38405 — D 32 — 1

4.4 Geräte

— Atomabsorptionsspektrometer mit Untergrundkorrektur und Strahlungsquelle für die Antimonbestimmung;

ANMERKUNG: Die Verwendung einer Untergrundkorrektur unter Ausnutzung des Zeeman-Effektes ist vorteilhaft.

— Graphitrohrofen mit Steuergerät;

— Pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr mit Plattform;

- Gasversorgung mit Argon;
 - Messkolben, Nennvolumen 10 ml, 100 ml und 1 000 ml, z. B. Messkolben nach DIN 12664 — MSA 10;
 - Vollpipetten, Nennvolumen 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml und 50 ml, z. B. Pipette nach DIN 12691 — VPAS 1;
 - Mikroliterpipetten oder Diluter;
 - Rundkolben, Nennvolumen 250 ml, z. B. Rundkolben DIN 12348 RANS — 250-29;
 - Rückflusskühler, z. B. Kühler DIN 12591 — D 250-29;
 - Kondensatreservoir, etwa 100 ml, mit Hahn;
 - Heizquelle, z. B. elektrische Heizplatte, Sandbad, Gasbrenner.
- Die Glasgeräte unmittelbar vor Gebrauch mit warmer, verdünnter Salpetersäure, etwa 2 mol/l, reinigen und anschließend mit Wasser (nach 4.5.1) spülen.

4.5 Reagenzien

4.5.1 Allgemeine Angaben

Als Reagenzien sind mindestens solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser ist bidestilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades zu verwenden. Der Gehalt des Wassers bzw. der Reagenzien an Antimon muss im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

4.5.2 Salzsäure, HCl , $\rho = 1,16 \text{ g/ml}$

4.5.3 Salpetersäure, HNO_3 , $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$

4.5.4 Wasserstoffperoxid (Dihydrogendioxid), $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$

4.5.5 Isoformierungslösung

- 300 mg Palladium, Pd, Metallpulver in 1 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) und 10 μl Salzsäure (nach 4.5.2) unter vorsichtigem Erwärmen lösen und mit Wasser auf 100 ml auffüllen.
- 200 mg Magnesiumnitrat, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, in Wasser lösen und auf 100 ml auffüllen.
- Die Isoformierungslösung durch Mischen gleicher Volumina der Palladium- und Magnesiumnitrat-Lösungen herstellen. 10 μl dieser Lösung enthalten 15 μg Pd und 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Diese Isoformierungslösung kann auch unter Verwendung handelsüblicher Konzentrate hergestellt werden.

Je nach Art des Graphitrohrföfens können erheblich geringere Massen an Isoformierungsreagenzien verwendet werden. Die Angaben des Geräteherstellers sind zu beachten.

4.5.6 Antimon-Stammlösung I, $\rho(\text{Sb}) = 1\,000\text{ mg/l}$

- 2,743 g Kalium-Antimonyltartrat, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, in einen 1 000-ml-Messkolben geben und unter Zugabe von 50 ml Salzsäure (nach 4.5.2) in Wasser lösen.
- Mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Diese Stammlösung kann auch unter Verwendung eines handelsüblichen Antimon-Standards, der $(1,000 \pm 0,002)\text{ g}$ Antimon enthält, hergestellt werden.

4.5.7 Antimon-Stammlösung II, $\rho(\text{Sb}) = 100\text{ mg/l}$

- 10 ml der Antimon-Stammlösung I (nach 4.5.6) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, der Lösung 1 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) zufügen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

4.5.8 Antimon-Standardlösung I, $\rho(\text{Sb}) = 1\,000\text{ }\mu\text{g/l}$

- 1 ml der Antimon-Stammlösung II (nach 4.5.7) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, 1 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) zufügen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Verwendung kleinerer Volumina ist ebenfalls zulässig.

4.5.9 Antimon-Standardlösung II, $\rho(\text{Sb}) = 200\text{ }\mu\text{g/l}$

- 20 ml der Antimon-Standardlösung I (nach 4.5.8) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren.
- 1 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) zugeben und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Diese Lösung ist einige Tage haltbar.

4.5.10 Bezugslösungen

- Entsprechend der zu erwartenden Antimonkonzentration aus der Antimon-Standardlösung I (nach 4.5.8) mindestens fünf Bezugslösungen herstellen.

Für den Bereich von $10\text{ }\mu\text{g/l}$ bis $50\text{ }\mu\text{g/l}$ z. B. wie folgt vorgehen:

- In fünf 100-ml-Messkolben 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml bzw. 5 ml der Antimon-Standardlösung I (nach 4.5.8) pipettieren, jeder Lösung 1 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) zufügen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und mischen.

Diese Bezugslösungen enthalten $10\text{ }\mu\text{g/l}$, $20\text{ }\mu\text{g/l}$, $30\text{ }\mu\text{g/l}$, $40\text{ }\mu\text{g/l}$ bzw. $50\text{ }\mu\text{g/l}$ Antimon; sie werden unmittelbar vor Gebrauch angesetzt.

4.5.11 Verdünnungslösung

- In einen 100-ml-Messkolben 1 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

4.5.12 Blindwertlösung

Wird die Wasserprobe nicht aufgeschlossen, so kann die Verdünnungslösung (nach 4.5.11) als Blindwertlösung verwendet werden.

Wird die Probe aufgeschlossen, so ist auch für die Blindwertlösung die gleiche Vorbehandlung notwendig.

4.5.13 Nullwertlösung

Als Nullwertlösung Wasser (nach 4.5.1) verwenden.

4.6 Probenahme und Probenvorbehandlung

4.6.1 Probenahme

Es sind bei der Probenahme von Wasser die Vorschriften nach DIN 38402-11 bis -19 zu berücksichtigen.

— Probe in Glas-, Quarz- oder Kunststoffbehälter nehmen.

Bei der Untersuchung von Schlamm und Sediment sind die Vorschriften nach DIN 38414-1 und DIN 38414-7 zu beachten.

4.6.2 Vorbehandlung und Herstellung der Probenlösung

4.6.2.1 Vorbehandlung bei der Bestimmung des Gehaltes an gelöstem Antimon

- Die Wasserprobe möglichst bald nach der Probenahme (nach 4.6.1) durch ein Membranfilter, Porenweite 0,45 µm, filtrieren.
- Zur Stabilisierung das Filtrat mit 10 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) je 1 000 ml Wasserprobe ansäuern.
- Der pH-Wert muss kleiner 1 sein, gegebenenfalls die Säurezugabe erhöhen.

4.6.2.2 Vorbehandlung bei der Bestimmung des Gesamtgehaltes an Antimon

- Die Wasserprobe sofort nach der Probenahme mit 10 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) je 1 000 ml Probe versetzen.
- Der pH-Wert muss kleiner 1 sein, gegebenenfalls die Säurezugabe erhöhen.
- 100 ml der homogenisierten Probe in einem 250-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler und Kondensatreservoir (siehe Bild 1), mit 1 ml Salpetersäure (nach 4.5.3) und 1 ml Wasserstoffperoxid (nach 4.5.4) versetzen.
- Den Hahn schließen, das Gemisch erhitzen und unter leichtem Sieden den Kondensatrücklauf in dem Kondensatreservoir auffangen.
- Das Gemisch bis auf ein Restvolumen von etwa 10 ml bis 15 ml einengen. Dabei unbedingt darauf achten, dass sich an den Rändern des Flüssigkeitsspiegels keine Krusten bilden (Hydrolysegefahr).
- Den Hahn nun vorsichtig öffnen und das aufgefangene Kondensat wieder in den Rundkolben zurücklaufen lassen.
- Den Hahn wieder schließen und den Kondensatrücklauf erneut in dem Kondensatreservoir auffangen. Wenn im Rundkolben wieder ein Restvolumen von 10 ml bis 15 ml erreicht ist, den Vorgang noch ein drittes Mal wiederholen.

Insgesamt sollte bei den drei Aufschlusszyklen eine Gesamtheizspanne von 2 h nicht unterschritten werden.

Bei starker organischer Belastung der Wasserprobe kann eine Wiederholung der Wasserstoffperoxid-Zugabe erforderlich sein.