

DIN EN 16170



ICS 13.030.01; 13.080.10

Ersatz für
DIN CEN/TS 16170
(DIN SPEC 91255):2013-02

**Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden –
Bestimmung von Elementen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit
induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES);
Deutsche Fassung EN 16170:2016**

Sludge, treated biowaste and soil –
Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry
(ICP-OES);
German version EN 16170:2016

Boues, bio-déchets traités et sols –
Détermination des éléments en traces par spectrométrie d'émission optique avec plasma
induit par haute fréquence (ICP-OES);
Version allemande EN 16170:2016

Gesamtumfang 27 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16170:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-02-02-04 AK „Elementanalytik“ des Unterausschusses NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Für die Anwendung in Deutschland wird folgender Hinweis gegeben:

Fehlerhafte Angaben in der englischen Referenzfassung wurden im vorliegenden Dokument durch nationale Fußnoten korrigiert.

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 16170 (DIN SPEC 91255):2013-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision aus einem europäischen Ringversuch hinzugefügt (siehe Anhang A);
- b) redaktionelle Änderungen vorgenommen.

Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 16170 (DIN SPEC 91255): 2013-02

Deutsche Fassung

Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden —
Bestimmung von Elementen mittels optischer
Emissionsspektrometrie mit induktiv
gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Sludge, treated biowaste and soil —
Determination of elements using inductively coupled
plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Boues, bio-déchets traités et sols —
Détermination des éléments en traces par
spectrométrie d'émission optique avec plasma
induit par haute fréquence (ICP-OES)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 19. März 2016 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Grundlage des Verfahrens.....	5
4 Interferenzen.....	5
5 Reagenzien	7
6 Geräte.....	9
7 Durchführung	9
7.1 Untersuchungslösung	9
7.2 Prüflösung	9
7.3 Geräteeinstellungen	10
7.3.1 Allgemeine Anforderungen.....	10
7.3.2 Interelement-Korrektur	10
7.3.3 Interner Standard	10
7.3.4 Prüfung der Leistungsparameter des Geräts	10
7.4 Kalibrierung.....	11
7.4.1 Lineare Kalibrierfunktion	11
7.4.2 Kalibrierung durch Standardaddition.....	11
7.5 Messung der Probe	11
8 Berechnung	12
9 Angabe der Ergebnisse	12
10 Leistungsmerkmale	12
10.1 Prüfung der Kalibrierung	12
10.2 Interferenz.....	12
10.3 Wiederfindung	13
10.4 Verfahrenskennndaten.....	13
11 Analysenbericht.....	13
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision.....	14
Anhang B (informativ) Wellenlängen, spektrale Interferenzen und geschätzte geräteabhängige Nachweisgrenzen	20
Anhang C (informativ) Interelement-Korrektur	23
Literaturhinweise	25

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16170:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2017 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt CEN/TS 16170:2012.

Die Erarbeitung der letzten Ausgabe dieses Analysenverfahrens durch CEN erfolgt auf der Grundlage eines Mandats (Mandat M/330) der Europäischen Kommission, das die Erstellung von Normen zur Probenahme und zu analytischen Verfahren für hygienische und biologische sowie für anorganische und organische Parameter umfasst, mit dem Ziel, diese Normen für Schlamm, behandelten Bioabfall und Boden anwendbar zu machen, soweit dies technisch umsetzbar ist.

Dieses Dokument enthält die folgenden technischen Änderungen im Vergleich mit der vorherigen Ausgabe:

- Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision aus einem europäischen Ringversuch, organisiert von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM, im Jahr 2013, wurden hinzugefügt (siehe Anhang A).

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Diese Europäische Norm ist für verschiedene Arten von Matrizes, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

Tabelle 1 — Matrizes, für die diese Europäische Norm anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	Kompost
Boden	Boden

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass Untersuchungen nach dieser Europäischen Norm von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren fest, nach dem in Aufschlusslösungen von Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden nach Königswasser- oder Salpetersäureaufschluss die folgenden Elemente bestimmt werden:

Aluminium (Al), Antimon (Sb), Arsen (As), Barium (Ba), Beryllium (Be), Bismut (Bi), Blei (Pb), Bor (B), Cadmium (Cd), Calcium (Ca), Cer (Ce), Chrom (Cr), Cobalt (Co), Eisen (Fe), Gallium (Ga), Indium (In), Kalium (K), Kupfer (Cu), Lanthan (La), Lithium (Li), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Natrium (Na), Neodym (Nd), Nickel (Ni), Phosphor (P), Praseodym (Pr), Quecksilber (Hg), Samarium (Sm), Scandium (Sc), Schwefel (S), Selen (Se), Silber (Ag), Silicium (Si), Strontium (Sr), Tellur (Te), Thallium (Tl), Thorium (Th), Titan (Ti), Uran (U), Vanadium (V), Wolfram (W), Zink (Zn), Zinn (Sn) und Zirkonium (Zr).

Das Verfahren wurde für die Elemente, die in Tabelle A.1 aufgeführt sind, validiert. Das Verfahren ist für andere als oben aufgeführte Elemente anwendbar, sofern der Anwender die Anwendbarkeit überprüft hat.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

EN 16173, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Aufschluss von mit Salpetersäure löslichen Anteilen von Elementen*

EN 16174, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696)*

3 Grundlage des Verfahrens

Aufschlusslösungen von Schlamm-, behandelten Bioabfall- oder Bodenproben nach Salpetersäure- oder Königswasseraufschluss (siehe EN 16173 und EN 16174) werden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) unter Verwendung sequentieller oder simultaner optischer Systeme und axialer oder radialer Beobachtung des Plasmas analysiert.

Das Messgerät misst die charakteristischen Emissionsspektren mittels optischer Spektrometrie. Die Proben werden fein zerstäubt, und das entstehende Aerosol wird in die Plasmafackel transportiert. Im induktiv angekoppelten Hochfrequenzplasma werden elementspezifische Emissionsspektren erzeugt. Die Spektren werden durch ein Gitterspektrometer gestreut, und die Intensitäten der Emissionslinien werden mit lichtempfindlichen Einrichtungen gemessen.

ANMERKUNG Zur Bestimmung von Zinn ist nur die Extraktion mit Königswasser anwendbar (EN 16174).

4 Interferenzen

Zur Bestimmung von Elementspuren ist eine Untergrundkorrektur erforderlich. Eine Untergrundkorrektur ist im Falle von Linienverbreiterungen nicht angebracht, da dies das eigentliche Analyseergebnis verschlechtern würde. Zusätzliche Interferenzen und Matrixeffekte müssen erkannt und auf geeignete Weise korrigiert werden. Vorgehensweisen zum Erkennen dieser Einflüsse werden nachfolgend beschrieben.

Spektrale Interferenzen werden verursacht durch Untergrundemission von kontinuierlichen oder Rekombinationsphänomenen, durch Streulicht von Linien, die eine Untergrundanhebung verursachen, durch Überlagerung einer Spektrallinie eines anderen Elements oder eine nicht aufgelöste Überlagerung einer Molekularbande.

Untergrundemission und Streulicht können im Allgemeinen durch Subtraktion der Untergrundemission kompensiert werden, die in der unmittelbaren Umgebung der Analytlinie (des Wellenlängenpeaks für den jeweiligen Analyten) gemessen wird. Einzelmessungen des Probenspektrums im Vergleich zu Einzelelementlösungen in den Analytbereichen können einen Hinweis darauf geben, ob wegen starker spektraler Interferenzen andere Wellenlängen besser geeignet sind. Diese Einzelmessungen zeigen ferner an, ob die Untergrundemission am besten zu bestimmen ist, wenn eine Interpolation für Messungen auf einer oder beiden Seiten des Wellenlängenpeaks vorgenommen wird. Die für die Messung der Untergrundintensität ausgewählte Lage wird durch die Komplexität des Spektrums in der Nähe des Wellenlängenpeaks bestimmt. Für Routinemessungen müssen Lagen ausgewählt werden, an denen keine spektrale Offline-Interferenz auftritt (Interelement- oder Molekülinterferenz), oder es ist eine geeignete Korrektur durchzuführen, um die gleiche Änderung der Untergrundintensität wie am Wellenlängenpeak widerzuspiegeln.

Durch Anwendung einer alternativen Wellenlänge können *spektrale Überlagerungen* vermieden werden. Alternativ kann eine Kompensierung durch Anwendung mehrdimensionaler Spektralanpassungen oder mathematischer Gleichungen erreicht werden, die Interelement-Beiträge korrigieren. Bei Geräten, die Gleichungen zur Interelement-Korrektur anwenden, müssen interferierende Elemente und das Zielelement gleichzeitig gemessen werden. Treten Interferenzen auf und werden diese nicht korrigiert, sorgen sie für falsch-positive Bestimmungen und würden als zu hohe Analytkonzentrationen berichtet werden. In Tabelle B.1 sind spektrale Interferenzen aufgeführt.

Falls verfügbar, sollte der Anwender mehrdimensionale Spektralanpassungen des Geräteherstellers als Korrekturmaßnahmen anwenden. In diesem Fall ist die Auswahl von Punkten für die Untergrundkorrektur nicht notwendig, da benachbarte Wellenlängenbereiche bearbeitet werden.

Physikalische Interferenzen sind Effekte, die im Zusammenhang mit dem Zerstäuben der Probe und bei der Probenzufuhr auftreten. Unterschiede der Viskosität und der Oberflächenspannung können signifikante Ungenauigkeiten hervorrufen, besonders für Proben, die gelöste Feststoffe oder Säuren in hohen Konzentrationen enthalten. Falls physikalische Interferenzen vorliegen, müssen sie durch Verdünnen der Probe, Angleichen der Säurekonzentration, eine Matrixangleichung oder durch high-solid Zerstäuber verringert werden. Sie können durch Anwendung eines internen Standards korrigiert werden.

Zu den *chemischen Interferenzen* gehören die Bildung molekularer Verbindungen sowie Effekte beim Ionisieren und Verdampfen der gelösten Stoffe. Üblicherweise sind diese Effekte bei den ICP-Techniken nicht signifikant; wenn jedoch chemische Interferenzen dieser Art auftreten, können sie durch sorgfältige Auswahl der Betriebsbedingungen (z. B. Hochfrequenzleistung (RF), Beobachtungshöhe, Gasfließrate bei der Probenzufuhr usw.), durch Puffern der Probe, durch Matrixangleichung und durch Verfahren der Standardaddition minimiert werden. Chemische Interferenzen sind in hohem Maße abhängig vom Matrixtyp und vom jeweils zu analysierenden Element.

Memory-Interferenzen treten dann auf, wenn die für eine neue Probe gemessenen Signale durch Analyte einer zuvor untersuchten Probe verfälscht werden. Memoryeffekte können durch Probenablagerung in den Schläuchen oder im Zerstäuber und durch Ansammlung von Probenmaterial in der Plasmafackel und der Sprühkammer entstehen. Das Auftreten von Memoryeffekten ist elementspezifisch und kann verringert werden, indem das System vor der Analyse einer neuen Probe mit einer sauberen Waschlösung gespült wird. Mögliche Memory-Interferenzen sollten innerhalb eines Analysedurchgangs erkannt werden, und zu ihrer Verringerung sollte eine geeignete Spüldauer angewendet werden. Die für ein bestimmtes Element notwendige Spüldauer muss vor der Analyse bei Entwicklung der Vorgehensweise festgelegt werden.

5 Reagenzien

Zur Bestimmung von Elementen im Spuren- und Ultraspurenbereich dürfen nur Reagenzien von ausreichender Reinheit verwendet werden. Die Konzentration des Analyten oder der interferierenden Substanzen in den Reagenzien und im Wasser sollte im Vergleich zu der niedrigsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

5.1 Wasser, der Qualität 2 nach EN ISO 3696 für alle Probenvorbereitungen und zum Verdünnen.

5.2 Salpetersäure, HNO_3 , $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$, $c(\text{HNO}_3) = 15 \text{ mol/l}$, $w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$.

5.3 Salzsäure, HCl , $\rho(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$, $w(\text{HCl}) = 370 \text{ g/kg}$.

5.4 Einzelement-Standardstammlösungen

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr, jeweils mit $\rho(\text{Element}) = 1\,000 \text{ mg/l}$.

Sowohl Einzelement-Standardstammlösungen als auch Multielement-Standardstammlösungen mit geeigneter Spezifikation unter Angabe der verwendeten Säure und der Herstellungstechniken sind im Handel erhältlich. Einzelement-Standardstammlösungen können aus sehr reinen Metallen hergestellt werden.

Zur Stabilität sind die Angaben des Herstellers zu beachten.

5.5 Multielement-Standardstammlösungen

5.5.1 Allgemeines

In Abhängigkeit vom Anwendungsbereich können unterschiedliche Multielement-Standardstammlösungen benötigt werden. Wenn Multielement-Standardstammlösungen gemischt werden, müssen im Allgemeinen ihre chemische Kompatibilität und die mögliche Hydrolyse der Bestandteile beachtet werden. Chemische Reaktionen müssen verhindert werden (z. B. Niederschläge).

Die Multielement-Standardstammlösungen sind für mehrere Monate als stabil anzusehen, wenn sie dunkel aufbewahrt werden. Das gilt nicht für Multielement-Standardstammlösungen, die zu Hydrolyse neigen, besonders für Lösungen von Bi, Mo, Sn, Sb, Te, W und Zr.

5.5.2 Multielement-Standardstammlösung A darf folgende Elemente im mg/l-Bereich enthalten:

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn.

Zur Stabilisierung der Multielement-Standardstammlösung A Salpetersäure (5.2) verwenden.

5.5.3 Multielement-Standardstammlösung B darf folgende Elemente im mg/l-Bereich enthalten:

Mo, Sb, Si, Sn, W, Zr.

Zur Stabilisierung der Multielement-Standardstammlösung B Salzsäure (5.3) verwenden.

Weitere Elemente, die von Interesse sind, dürfen zur Standardstammlösung hinzugefügt werden, vorausgesetzt, die resultierende Multielement-Lösung ist stabil.

5.5.4 Multielement-Standardstammlösung C darf folgende Elemente im mg/l-Bereich enthalten:

Ca, Mg, Na, K, P, S.

Zur Stabilisierung der Multielement-Standardstammlösung C Salpetersäure (5.2) verwenden.