

DIN EN ISO 15586

ICS 13.060.50

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von Spurenelementen mittels
Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren
(ISO 15586:2003);
Deutsche Fassung EN ISO 15586:2003**

Water quality –

Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace
(ISO 15586:2003);

German version EN ISO 15586:2003

Qualité de l'eau –

Dosage des oligo-éléments par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite
(ISO 15586:2003);

Version allemande EN ISO 15586:2003

Gesamtumfang 34 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Die Europäische Norm EN ISO 15586:2003 hat den Status einer Deutschen Norm.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung —
Kationen (Gruppe E)

und beschreibt das Verfahren

Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektro-
metrie mit dem Graphitrohr-Verfahren (E 4).

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 15586, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 15586 übernommen.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

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

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) — enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ — relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analysenverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen), Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) und dem Ergänzungsband 3 (DIN-, DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel
„Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“
sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Internationaler und Europäischer Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der „Deutschen Einheitsverfahren“ sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (0 30) 26 01 - 24 48, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, Auskunft.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5667-1	siehe DIN EN 25667-1
ISO 5667-2	siehe DIN EN 25667-2
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 5667-4	siehe DIN 38402-12
ISO 5667-5	siehe DIN 38402-14
ISO 5667-6	siehe DIN 38402-15
ISO 5667-10	siehe DIN 38402-11
ISO 5667-11	siehe DIN 38402-13
ISO 15587-1	siehe DIN EN ISO 15587-1
ISO 15587-2	siehe DIN EN ISO 15586-2

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-11, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 11: Probenahme von 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 EN 25667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Richtlinien zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1:1980); Deutsche Fassung EN 25667-1:1993.*

DIN EN 25667-2, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Richtlinien zu Probenahmetechniken (ISO 5667-2:1991); Deutsche Fassung EN 25667-2:1993.*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (ISO 5667-3:1994); Deutsche Fassung EN ISO 5667-3:1995.*

DIN EN ISO 15587-1, *Wasserbeschaffenheit — Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser — Teil 1: Königswasser-Aufschluss (ISO 15587-1:2002); Deutsche Fassung EN ISO 15587-1:2002.*

DIN EN ISO 15587-2, *Wasserbeschaffenheit — Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser — Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (ISO 15587-2:2002); Deutsche Fassung EN ISO 15587-2:2002.*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1997.*

Deutsche Fassung

**Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Spurenelementen
mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-
Verfahren (ISO 15586:2003)**

Water quality – Determination of trace elements using
atomic absorption spectrometry with graphite furnace
(ISO 15586:2003)

Qualité de l'eau – Dosage des oligo-éléments par
spectrométrie d'absorption atomique en four graphite
(ISO 15586:2003)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 1. September 2003 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 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, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakei, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	4
3 Grundlage des Verfahrens	6
4 Störungen	6
5 Reagenzien	6
6 Geräte	9
7 Probenahme und Probenvorbehandlung	11
8 Matrixmodifikation	13
9 Bestimmung	15
10 Kalibrierung	15
11 Berechnung	16
12 Genauigkeit	17
13 Analysenbericht	22
Anhang A (informativ) Herstellung von Stammlösungen, 1 000 mg/l	23
Anhang B (normativ) Aufschluss von Sedimentproben	26
Anhang C (informativ) Beispiele für die Einstellung von Geräteparametern .	28
Literaturhinweise	29
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	30

Vorwort

Dieses Dokument EN ISO 15586:2003 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2004, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2004 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn und Vereinigtes Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 15586:2003 wurde vom CEN als EN ISO 15586:2003 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG Die normativen Verweisungen auf Internationale Normen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm enthält Grundlagen und Verfahrensweisen für die Bestimmung von: Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V und Zn in Oberflächenwasser, Grundwasser, Trinkwasser, Abwasser und Sedimenten durch Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung im Graphitrohrföfen. Das Verfahren ist anwendbar für die Bestimmung niedriger Element-Konzentrationen.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens hängt für jedes Element von der Probenmatrix, dem Gerät, dem Zerstäubertyp und den Matrixmodifikationslösungen ab. Für Wasserproben mit sehr geringer Matrixbelastung (z. B. geringe Konzentration an gelösten Feststoffen und Partikeln) wird die Nachweisgrenze in der Nähe der instrumentellen Nachweisgrenze liegen. Die Tabelle 1 enthält Werte, die bei Verwendung eines Probenvolumens von 20 µl mindestens erreicht werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*.

ISO 5667-1, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes*.

ISO 5667-2, *Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques*.

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*.

ISO 5667-4, *Water quality — Sampling — Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made*.

ISO 5667-5, *Water quality — Sampling — Part 5: Guidance on sampling of drinking water and water used for food and beverage processing*.

ISO 5667-6, *Water quality — Sampling — Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams*.

ISO 5667-10, *Water quality — Sampling — Part 10: Guidance on sampling of waste waters*.

ISO 5667-11, *Water quality — Sampling — Part 11: Guidance on sampling of groundwaters*.

ISO 5667-15, *Water quality — Sampling — Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples*.

ISO 15587-1, *Water quality — Digestion for the determination of elements in water — Part 1: Aqua regia digestion*.

ISO 15587-2, *Water quality — Digestion for the determination of elements in water — Part 2: Nitric acid digestion*.

Tabelle 1 — Charakteristische Massen (Näherungswerte), instrumentelle Nachweisgrenzen und optimale Arbeitsbereiche für Wasserproben bei Anwendung eines Injektionsvolumens von 20 µl

Element	Charakteristische Masse m_0^a pg	Nachweisgrenze ^b µg/l	Optimaler Arbeitsbereich ^c µg/l
Ag	1,5	0,2	1 bis 10
Al	10	1	6 bis 60
As	15	1	10 bis 100
Cd	0,7	0,1	0,4 bis 4
Co	10	1	6 bis 60
Cr	3	0,5	2 bis 20
Cu	5 ^d	0,5	3 bis 30
Fe	5	1	3 bis 30
Mn	2,5	0,5	1,5 bis 15
Mo	10	1	6 bis 60
Ni	13	1	7 bis 70
Pb	15	1	10 bis 100
Sb	20	1	10 bis 100
Se	25	2	15 bis 150
Tl	10 ^d	1	6 bis 60
V	35	2	20 bis 200
Zn	0,8	0,5	0,5 bis 5

a Die charakteristische Masse (m_0) eines Elements ist die Masse, in Pikogramm, die einem Signal von 0,0044 s entspricht, wenn für die Auswertung die integrierte Extinktion (Peakfläche) verwendet wird.

b Die Nachweisgrenzen werden berechnet als die dreifache Standardabweichung von Wiederholmessungen an einer Blindprobe.

c Der optimale Arbeitsbereich ist definiert als der Konzentrationsbereich, der einer Ablesung der integrierten Extinktion zwischen 0,05 s und 0,5 s entspricht.

d Bei Verwendung einer Zeeman-Untergrundkorrektur sind die m_0 -Werte höher

3 Grundlage des Verfahrens

Wasserproben werden entweder mit Säure stabilisiert, filtriert und dann mit Säure stabilisiert, oder aufgeschlossen. Sedimentproben werden aufgeschlossen. Ein Teilvolumen der Probe wird in den Graphitrohrföfen eines Atomabsorptionsspektrometers injiziert. Der Ofen wird elektrisch beheizt. Durch schrittweise Erhöhung der Temperatur wird die Probe getrocknet, pyrolysiert und atomisiert. Die Atomabsorption beruht auf der Fähigkeit freier Atome, Licht zu absorbieren. Eine Lichtquelle emittiert für das Element oder für mehrere Elemente spezifisches Licht. Wenn der Lichtstrahl die in dem erhitzten Graphitrohr befindliche Atomwolke durchdringt, wird das Licht durch die Atome der ausgewählten Elemente selektiv absorbiert. Die Abnahme der Lichtintensität wird bei einer festgelegten Wellenlänge mit einem Detektor gemessen. Die Konzentration eines Elements in einer Probe wird bestimmt, indem die Absorption der Probe mit der Absorption von Bezugslösungen verglichen wird. Wenn nötig, können Störungen durch die Zugabe von Matrixmodifikationslösungen vor der Analyse beseitigt werden, oder indem die Kalibrierung nach einem Standard-Additionsverfahren durchgeführt wird.

Die Ergebnisse werden in Analyt-Massen (Mikrogramm, μg , oder Milligramm, mg) je Liter Wasser angegeben; bei Sedimenten je Kilogramm Trockenmasse.

4 Störungen

Einige Probenlösungen, speziell Abwässer oder Sediment-Aufschlusslösungen, können höhere Konzentrationen an Verbindungen enthalten, die das Ergebnis beeinflussen. Hohe Chloridkonzentrationen sind oft problematisch, da die Flüchtigkeit vieler Elemente erhöht wird, und hierdurch Minderbefunde während des Pyrolyseschritts auftreten können. Matrixeffekte können teilweise oder gänzlich durch Optimierung des Temperaturprogramms, durch Verwendung von pyrolytisch beschichteten Röhren oder Plattformen, durch die Verwendung von Matrixmodifikatoren, durch Anwendung der Standard-Additionstechnik oder durch Verwendung einer Untergrundkorrektur kompensiert werden.

5 Reagenzien

Wenn nicht anders angegeben, bei der Probenvorbereitung und der Herstellung von Lösungen nur Chemikalien und Lösungen größtmöglicher Reinheit verwenden.

5.1 Wasser, Qualität 1 nach ISO 3696:1987 ($\leq 0,01 \text{ mS/m}$) oder besser verwenden.

Dieses Wasser zur Herstellung aller Lösungen verwenden. Die Qualität des Wassers vor seiner Verwendung prüfen.

5.2 Salpetersäure, konzentriert, $c(\text{HNO}_3) = 14,4 \text{ mol/l}$, $\rho \approx 1,40 \text{ kg/l}$ (65 %).

Enthält die konzentrierte Salpetersäure nennenswerte Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente, diese durch Destillation in einer Quarz-Apparatur reinigen. Diese Destillation in einem Abzug durchführen.

Salpetersäure ist im Handel erhältlich sowohl als $\rho = 1,4 \text{ kg/l}$ (65 %) als auch als $\rho = 1,42 \text{ kg/l}$ (69 %). Beide Säuren sind verwendbar, vorausgesetzt, ihr Gehalt an Analyten ist vernachlässigbar klein.

5.3 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) \approx 7 \text{ mol/l}$.

Ein Volumenteil konzentrierte Salpetersäure (5.2) unter Rühren zu einem Volumenteil Wasser (5.1) geben.

5.4 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) \approx 1 \text{ mol/l}$.

Zu etwa 500 ml Wasser (5.1) 70 ml konzentrierte Salpetersäure (5.2) geben und mit Wasser (5.1) auf 1 000 ml verdünnen.

5.5 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) \approx 0,1 \text{ mol/l}$.

Zu etwa 500 ml Wasser (5.1) 7 ml konzentrierte Salpetersäure (5.2) geben und mit Wasser (5.1) auf 1 000 ml verdünnen.

5.6 Salzsäure, konzentriert, $c(\text{HCl}) = 12,1 \text{ mol/l}$, $\rho \approx 1,19 \text{ kg/l}$ (37 %).

Enthält die konzentrierte Salzsäure nennenswerte Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente, diese durch Destillation in einer Quarz-Apparatur reinigen. Diese Destillation in einem Abzug durchführen.

5.7 Salzsäure, $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/l}$.

Ein Volumenteil konzentrierte Salzsäure (5.6) unter Rühren zu einem Volumenteil Wasser (5.1) geben.

5.8 Salzsäure, $c(\text{HCl}) \approx 1 \text{ mol/l}$.

Zu etwa 500 ml Wasser (5.1) 83 ml konzentrierte Salzsäure (5.6) geben und mit Wasser (5.1) auf 1 000 ml verdünnen.

5.9 Stammlösungen, $\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$.

Stammlösungen können im Handel bezogen werden.

Die Herstellung der Stammlösungen aus Metallen oder Metallsalzen ist im Anhang A beschrieben. Stammlösungen sind etwa ein Jahr oder in Übereinstimmung mit den Herstellerempfehlungen haltbar.

5.10 Standardlösung, $\rho = 10 \text{ mg/l}$.

1 000 μl Stammlösung (5.9) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, 0,5 ml konzentrierte Salpetersäure (5.2) zufügen und die Lösung mit Wasser (5.1) bis zur Marke verdünnen.

Die Lösung darf sechs Monate aufbewahrt werden.