

DIN EN 16170

ICS 13.030.01; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2015-11-11
Vorgesehen als 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 und Englische Fassung FprEN 16170:2015**

Sludge, treated biowaste and soil –

Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission
spectrometry (ICP-OES);

German and English version FprEN 16170:2015

Boue, biodéchet traité et sol –

Détermination des éléments par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par
haute fréquence (ICP-OES);

Version allemande et anglaise FprEN 16170:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-09-11 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses
Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 51 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 16170:2015) wurde vom Technischen Komitee TC 400 „Projekt-Komitee – Horizontale Normen in den Bereichen Schlamm, Bioabfall und Boden“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN 16170 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen, wobei die EN-ISO-Normen nur dann genannt sind, wenn sie nicht als DIN-EN-ISO-Normen mit gleicher Nummer veröffentlicht sind:

EN ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

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.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

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

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

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: formelle Abstimmung
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

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	9
7.3.1 Allgemeine Anforderungen.....	9
7.3.2 Inter-Element Korrektur	10
7.3.3 Interner Standard	10
7.3.4 Prüfung der Leistungsparameter des Geräts	10
7.4 Kalibrierung	10
7.4.1 Lineare Kalibrierfunktion	10
7.4.2 Kalibrierung durch Standardaddition	10
7.5 Messung der Probe.....	11
8 Berechnung	11
9 Angabe der Ergebnisse.....	12
10 Leistungsmerkmale	12
10.1 Prüfung der Kalibrierung	12
10.2 Interferenz.....	12
10.3 Wiederfindung.....	12
10.4 Verfahrenskennndaten	12
11 Analysenbericht	12
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision	13
Anhang B (informativ) Wellenlängen, spektrale Interferenzen und geschätzte geräteabhängige Nachweisgrenzen.....	19
Anhang C (informativ) Inter-Element-Korrektur	22
Literaturhinweise	24

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 16170:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 400 „Projekt-Komitee - Horizontale Normen in den Bereichen Schlamm, Bioabfall und Boden“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zum einstufigen Annahmeverfahren vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN/TS 16170:2012 ersetzen.

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 letzten Ausgabe:

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

Einleitung

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

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

Matrix	für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	Kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	Kompost
Boden	Mit Schlamm beaufschlagter 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 Anwenders, 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), Blei (Pb), Bor (B), Cadmium (Cd), Calcium (Ca), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Gallium (Ga), Indium (In), Kalium (K), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Lithium (Li), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Natrium (Na), Nickel (Ni), Phosphor (P), Quecksilber (Hg), Schwefel (S), Selen (Se), Silber (Ag), Silicium (Si), Strontium (Sr), Thallium (Tl), Titan (Ti), Uran (U), Vanadium (V), Wismut (Bi), 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 zitierten 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 mittels induktiv gekoppelten 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 Extraktion mit Königswasser anwendbar (EN 16174).

4 Interferenzen

Zur Bestimmung von Spurenelementen ist eine Hintergrundkorrektur erforderlich. Eine Hintergrundkorrektur ist bei Auftreten von Linienüberlagerung nicht erforderlich, wenn eine Messung der Hintergrundkorrektur das eigentliche Analysenergebnis herabsetzen 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 Hintergrundemission von kontinuierlichen oder Rekombinationsphänomenen, durch Streulicht von Linien, die eine Hintergrundanhebung verursachen, durch Überlagerung einer Spektrallinie eines anderen Elements oder eine nicht aufgelöste Überlagerung einer Molekularbande.

Hintergrundemission und Streulicht können im Allgemeinen durch Subtraktion der Hintergrundemission 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 Hintergrundemission am besten zu bestimmen ist, wenn eine Interpolation für Messungen auf einer oder beiden Seiten des Wellenlängenpeaks vorgenommen wird. Die für die Messung der Hintergrundintensität 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 auftreten (Interelement- oder Molekülinterferenz), oder es ist eine geeignete Korrektur durchzuführen, um die gleiche Änderung der Hintergrundintensität wie am Wellenlängenpeak widerzuspiegeln.

Durch Anwendung einer alternativen Wellenlänge können *spektrale Überlagerungen* vermieden werden. Alternativ kann eine Kompensierung durch Anwendung von mehrdimensionaler Spektralanpassungen oder mathematischer Gleichungen erreicht werden, die Interelement-Beiträge korrigieren. Bei Geräten, die Gleichungen zur Interelement-Korrektur anwenden, müssen interferierende Elemente und das zu bestimmende Element gleichzeitig analysiert werden. Werden funktionelle Interferenzen nicht korrigiert, wird für eine falsch positive Zunahme bestimmt und als Analytkonzentrationen angezeigt. 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 Hintergrundkorrektur überflüssig, 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 verringert, 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 (Hochfrequenzleistung, 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, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sm, 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, sollten 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.

5.6 Multielement-Kalibrierlösungen

Kalibrierlösungen mit der höchsten interessierenden Konzentration werden in einem Schritt oder in mehreren Schritten hergestellt. Falls unterschiedliche Konzentrationen benötigt werden, sind sie auf entsprechende Weise mit äquidistanten Konzentrationsbereichen herzustellen.

Die Säuren (5.2 und/oder 5.3) zufügen, um eine gute Angleichung an die Säurekonzentration der Proben zu erreichen.

Falls die Rückverfolgbarkeit der Werte nicht festgelegt ist, wird die Gültigkeit durch Vergleich mit einem unabhängigen (zurückverfolgbaren) Standard geprüft.

Die Stabilität der Kalibrierlösungen prüfen.

Die Anwendung von Salpetersäure- oder Königswasserauflösungen auf Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden können allgegenwärtige Elemente wie Al, Na, K, Ca, Mg, Ti und Fe mit-extrahiert werden und zu Konzentrationen von mehreren Hundert mg/l führen. Die Leistungsfähigkeit des gewählten Verfahrens spektrale Interferenzen, Hintergrundsubtraktion, Transportinterferenzen zu kompensieren, ist mit Analysekontrollproben und Interferenzkontrollproben zu prüfen. Sonst sind die Probenelemente der Matrix an die Kalibrierlösungen für jede Charge von Probentypen anzupassen.

Alternativ ist das Verfahren der Standardaddition anzuwenden.

5.7 Interne Standardlösung

Die Auswahl der Elemente für die interne Standardlösung hängt von den Schwierigkeiten bei der jeweiligen Analyse ab. Die (als interner Standard verwendeten) ausgewählten Elemente dürfen keine Analyten sein und dürfen in den Aufschlusslösungen der Proben nur in vernachlässigbar geringen Mengen vorliegen. Die Elemente Sc, Y und Lu haben sich für diesen Zweck als geeignet erwiesen.

Im Allgemeinen beträgt die geeignete Konzentration des internen Standards in Proben- und Kalibrierlösungen 1 mg/l bis 10 mg/l.

5.8 Blindwertlösung

Die Blindwertlösung herstellen, indem Wasser (5.1) bis zu der gleichen Säurekonzentration (5.2, 5.3) angesäuert wird, die in den Kalibrier- und in den Untersuchungslösungen vorhanden sind.

5.9 Blindwert-Prüflösung

Die Blindwert-Prüflösung muss alle Reagenzien in den gleichen Konzentrationen wie die Probenlösung enthalten. Mit der Blindwert-Prüflösung ist das gesamte Verfahren durchzuführen, und in der endgültigen Lösung muss die gleiche Säurekonzentration wie in der für die Analyse verwendeten Untersuchungslösung enthalten sein.

5.10 Kontrollstandard

Den Kontrollstandard mittels einer unabhängigen Multielement-Standardlösung im oberen Konzentrationsniveau und gleicher Säurekonzentration herstellen.

5.11 Interferenz-Kontrolllösung

Falls Interferenzen nicht auszuschließen sind (siehe Tabelle B.1), eine Interferenz-Kontrolllösung zum Nachweis der Interferenzen herstellen, in der die interferierenden Elemente in bekannten Konzentrationen enthalten sind. Die Auswahl von Konzentration und interferierenden Element erfolgt matrixabhängig.

Zwei oder mehr Interferenzeinflüsse für einen Analyten in derselben Interferenz-Kontrolllösung sind zu vermeiden. Die Probe mit den interessierenden Analyten dotieren, besonders mit den Analyten, für die Interferenzen bei 0,5 mg/l bis 1 mg/l bekannt sind. Wenn kein messbarer Analyt verfügbar ist, könnte eine Überkorrektur unerkannt bleiben, weil ein negativer Wert als Null angegeben werden könnte. Falls das Messgerät eine Überkorrektur als negativen Wert anzeigt, ist dieses Dotierverfahren nicht notwendig.

6 Geräte

6.1 Emissionsspektrometer, für induktiv gekoppeltes Argon-Plasma

ANMERKUNG Geräte für die ICP-OES gibt es in unterschiedlichen Varianten, d. h. mit axialer oder radialer Beobachtung des Plasmas oder einer Kombination von beidem. Bei Axialmessung ergibt sich, bedingt durch den verlängerten Messweg im üblichen Analysenbereich des Plasmas, eine größere Signalintensität. Für viele Elemente treten jedoch üblicherweise auch stärkere Interferenzen als bei radialer Beobachtung auf. Für die höhere Empfindlichkeit ist das Verhältnis „Signal zu Hintergrund“ ausschlaggebend.

6.1.1 Computergesteuertes Emissionsspektrometer, mit Hintergrundkorrektur.

6.1.2 Hochfrequenzgenerator.

6.1.3 Massendurchflussregler, in der Gaszuführung zum Argon-Zerstäuber (optional).

6.1.4 Peristaltische Schlauchpumpe, (optional).

6.1.5 Autosampler, (optional).

6.1.6 Gaszuführung für Argon der Reinheit, z.B. $\geq 99,95\%$.

6.2 Messkolben

6.3 Messpipetten

7 Durchführung

7.1 Untersuchungslösung

Die Untersuchungslösung ist eine partikelfreie Aufschlusslösung oder Extraktionslösung, die nach EN 16173 oder EN 16174 gewonnen wurde.

7.2 Prüflösung

Die Prüflösung ist ein Aliquot der Untersuchungslösung und darf unmittelbar aus der Untersuchungslösung entnommen werden, oder sie darf aus der Untersuchungslösung entnommen und verdünnt werden, um eine Anpassung an den Messbereich vorzunehmen oder um die Matrix zu verdünnen.

Der pH-Wert der Kalibrierlösungen muss an den pH-Wert der Prüflösung angepasst werden.

7.3 Geräteeinstellungen

7.3.1 Allgemeine Anforderungen

Die Geräteparameter des ICP-OES-Systems nach den Anweisungen des Geräteherstellers einstellen. Den Ablauf des Verfahrens (Einstellungen der Geräteparameter) in Abhängigkeit von der Art der zu messenden Proben und Matrices erstellen.

Die Wellenlängen der zu bestimmenden Analyten und die Notwendigkeit für entsprechende Korrekturen nach Tabelle B.1 festlegen. Die Spüldauer des Blindwertniveaus in Abhängigkeit von der Länge des Fließweges festlegen. Die Zeit zum Spülen des Probenaufgabesystems zwischen nacheinander zu analysierenden Proben muss ausreichend lang sein, um alle interessierenden Analyten aus dem System auszuspülen.

ANMERKUNG 1 Eine Anleitung für Verfahrensentwicklung und Geräteeinstellung ist in EN ISO 11885 angegeben.

ANMERKUNG 2 Die ICP-OES bietet exzellente Möglichkeiten für Multielement-Bestimmungen. Das heißt jedoch nicht, dass alle Elemente bei nur einer Messung analysiert werden können. Die Empfindlichkeit der Bestimmung hängt von zahlreichen Parametern ab (Zerstäubergasfluss, Hochfrequenzleistung, Betrachtungshöhe usw.). Es können nicht für alle Elemente gleichzeitig optimale Geräteeinstellungen erreicht werden.

7.3.2 Inter-Element Korrektur

Es ist zu prüfen, ob die in Tabelle B.1 aufgeführten interferierenden Elemente in Konzentrationen gemessen werden, die das 3-Fache der Nachweisgrenze überschreiten bzw. das 0,5-Fache der niedrigsten anzugebenden Konzentration. Falls dies der Fall ist, müssen die Interferenzen korrigiert werden. Siehe Anhang C zur Bestimmung der Interelement-Korrekturfaktoren (en: inter-element correction factors, IEC factors).

7.3.3 Interner Standard

Falls sehr unterschiedliche Arten von Proben zu messen sind, ist eine Matrixangleichung möglicherweise nicht durchführbar. Das Verfahren zur Korrektur mit internem Standard kann unabhängig vom Kalibrierverfahren angewendet werden.

Falls das Verfahren mit internem Standard die Matrixeinflüsse unzureichend verringert, ist die Kalibrierung mithilfe des Verfahrens durch Standardaddition anzuwenden (7.4.2).

Empfohlen wird die Anwendung eines internen Standards. Die interne Standardlösung (5.7) zu allen zu messenden Lösungen hinzufügen. Eine Möglichkeit ist das Online-Verdünnen und Mischen des Probenstroms mit der internen Standardlösung mit Hilfe der peristaltischen Schlauchpumpe des Zerstäubers.

Die Massenkonzentration der Elemente des internen Standards muss für alle Lösungen gleich sein. Die Ansprechempfindlichkeit des Analyten ist durch die Ansprechempfindlichkeit des internen Standards in der/den Kalibrierlösung(en) zu dividieren, und das ermittelte Verhältnis ist zur Bestimmung der Kalibrierfunktion anzuwenden.

7.3.4 Prüfung der Leistungsparameter des Geräts

Das Gerät auf die Arbeitsbedingungen einstellen. Dafür werden für gewöhnlich 30 min benötigt.

Vor jeder Messserie die Empfindlichkeit und die Stabilität des Systems prüfen.

Die Kalibrierung der Wellenlänge mit der vom Hersteller geforderten Häufigkeit prüfen.

7.4 Kalibrierung

7.4.1 Lineare Kalibrierfunktion

Falls mehr als zwei Konzentrationsbereiche, einschließlich der Null-Konzentration, verwendet werden, gewichtete lineare Regression zur Ermittlung der linearen Kalibrierfunktion anwenden.

Sollte eine gewichtete lineare Regression nicht durchführbar sein, muss eine lineare Regression durchgeführt werden, bei der die Regressionsgerade zwangsweise durch den Blindwert oder durch den Nullpunkt geführt wird. Im letztgenannten Fall durch einen Verfahrensdurchlauf an einer Blindprobe regelmäßig prüfen, ob die Annahme gerechtfertigt ist, dass kein Blindwert vorhanden ist.

Eine Zwei-Punkt-Kalibrierung ist zulässig, wenn die Kalibrierfunktion linear ist, was in der Regel der Fall ist. Mit Hilfe einer Kalibrierlösung in bekannter Verdünnung regelmäßig prüfen, ob Linearität gegeben ist.

7.4.2 Kalibrierung durch Standardaddition

Eine bekannte Menge der Standardlösung des Analyten und eine gleiche Menge der Blindprobenlösung zu zwei getrennten, aber gleich großen Mengen von Probenlösungen (oder entsprechend verdünnten Probenlösungen) zugeben. Die Verdünnung minimieren oder entsprechend der Dotier-Verdünnung korrigieren. Die zugefügte Menge der Standardlösung sollte zwischen dem 0,4-Fachen und dem 2-Fachen der erwarteten Massenkonzentration der Probe liegen. Beide Lösungen sind als Probenlösung anzusehen und zu messen. Die „gemessene Dotier-Konzentration“ wird als Differenz der Massenkonzentrationen der beiden dotierten Probenmengen bestimmt. Das Verhältnis der „tatsächlichen Dotier-Konzentration“ zur „gemessenen Dotier-Konzentration“ als Korrekturfaktor auf die zuerst für die Prüfmenge gemessene Konzentration verwenden.

7.5 Messung der Probe

Die folgenden Verfahrensschritte beschreiben ein geeignetes Messverfahren.

Mit der Multielement-Kalibrierlösung (5.6) und der Blindwertlösung (5.8) mindestens einen Verfahrensdurchgang durchführen.

Mit der/den Interferenz-Kontrolllösung(en) (5.11) (jeweils) eine Messung durchführen, um die Korrektur für eine potenzielle Interferenz festzulegen oder um zu prüfen, ob eine Interferenz vorhanden ist.

Mit allen Probenlösungen, einschließlich einer oder mehrerer Blindwert-Prüflösungen (5.9), eine Messung durchführen.

Jeweils nach höchstens 25 Proben und am Ende einer Messreihe jeweils mit einer Blindwertlösung (5.8) und mit einer Kontrollstandard (5.10) eine Messung durchführen.

Mit mindestens einer nach dem Aufschluss dotierten Probe aus jeder Probenreihe eine Messung zur Prüfung der Wiederfindungsrate durchführen. Falls für jede Probe das Verfahren durch Standardaddition angewandt wurde, die Prüfung der Wiederfindungsrate auslassen.

Wenn eine unbekannte Matrix zu analysieren ist, folgende Prüfungen vornehmen:

- Prüfung auf Matrixeffekte, indem eine dotierte Probe gemessen wird;
- Prüfung auf Matrixeffekte, indem eine 5-Fach verdünnte Probe gemessen wird;
- Prüfung auf Inter-Element-Interferenzen, indem eine Messung bei einer anderen Wellenlänge durchgeführt wird.

8 Berechnung

Die Elementkonzentration in der aufgeschlossenen festen Probe nach Gleichung (1) berechnen:

$$w_i = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot f \cdot V \cdot C}{m} \quad (1)$$

mit

$$C = 100/w_{dm} \quad (2)$$

Dabei ist

- w_i der Massenanteil des Elements in der festen Probe i , angegeben in Milligramm je Kilogramm (mg/kg), bezogen auf die Trockenmasse nach Trocknung bei 105°C;
- ρ_1 die Konzentration des Elements in der Prüflösung (7.2), angegeben in Milligramm je Liter (mg/l);
- ρ_0 die Konzentration des Elements in der Blindwert-Prüflösung (5.9), angegeben in Milligramm je Liter (mg/l);
- f der Verdünnungsfaktor der Prüflösung (7.2);
- V das Volumen der Aufschlusslösung, vorbereitet nach EN 16173 oder EN 16174, angegeben in Liter (l);
- m die Masse der aufgeschlossenen Probe, angegeben in Kilogramm (kg);
- C der Korrekturfaktor der Trockenmasse
- w_{dm} die Trockenmasse der aufgeschlossenen Probe, ermittelt nach EN 15934, angegeben in Prozent (%).

9 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse auf so viele signifikante Stellen genau angeben, wie nach der Präzision der Messwerte vertretbar sind, jedoch nicht mehr als drei signifikante Stellen.

10 Leistungsmerkmale

10.1 Prüfung der Kalibrierung

Zum Nachweis der Rückverfolgbarkeit der Kalibrierung muss eine verifizierte Kontrollstandard mit zertifizierter Konzentration und bekannter Messunsicherheit verwendet werden. Zusätzlich darf diese Lösung oder eine Kalibrierlösung zur Prüfung des Drift im Messzyklus verwendet werden. Die akzeptierte Abweichung muss sich innerhalb der für das Labor gültigen Toleranzen zur Qualitätssicherung befinden.

10.2 Interferenz

Der Betrag der nicht korrigierten Hintergrundinterferenz und der spektralen Interferenz darf nicht größer sein als das 3-Fache der Nachweisgrenze des Geräts oder das 0,5-Fache der niedrigsten anzugebenden Konzentration.

Die aufeinander folgenden Werte für einen Korrekturfaktor dürfen sich um nicht mehr als 20 % unterscheiden.

10.3 Wiederfindung

Die Dotier-Wiederfindung nach dem Aufschluss muss zwischen 75 % und 125 % liegen, oder die Differenz zwischen den Ergebnissen für die ursprüngliche Probe und die 5-fach verdünnte Probe muss weniger als 10 % betragen, wenn die Konzentration nach dem Verdünnen höher ist als das 10-Fache der Nachweisgrenze des Geräts oder höher als das 2-Fache der niedrigsten anzugebenden Konzentration. Die Dotier-Konzentration sollte innerhalb der 0,4- bis 2-fachen Analytkonzentration liegen. Falls die Wiederfindung nicht innerhalb dieser Grenzen liegt, sollte davon ausgegangen werden, dass ein Matrixeffekt vorliegt.

10.4 Verfahrenskennndaten

Die Verfahrenskennndaten wurden in einem internationalen Ringversuch ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Anhang A aufgeführt.

11 Analysenbericht

Der Analysenbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf diese Europäische Norm (EN 16170);
- b) alle Informationen, die zur Identifizierung der untersuchten Probe erforderlich sind;
- c) Informationen über die Vorbehandlung und das verwendete Aufschlussverfahren;
- d) Angabe der Ergebnisse nach Abschnitt 9;
- e) alle Abweichungen von dieser Europäischen Norm und alle Faktoren, die auf das Ergebnis Einfluss haben könnten.

Anhang A (informativ)

Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision

Tabelle A.1 — Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision für Schlamm

Element	Extraktions- verfahren	l	n_o	N_{ev}	n	$\bar{\bar{x}}$	s_r	$C_{V,r}$	s_R	$C_{V,R}$
Ag	EN 16173	22	0	22	66	5,439	0,313	5,8	0,959	17,6
	EN 16174, Verfahren A	23	1	22	66	6,070	0,126	2,1	0,650	10,7
	EN 16174, Verfahren B	24	1	23	69	6,146	0,241	3,9	0,926	15,1
As	EN 16173	20	1	19	57	4,381	0,511	11,7	0,872	19,9
	EN 16174, Verfahren A	20	2	18	54	4,373	0,337	7,7	1,386	31,7
	EN 16174, Verfahren B	21	1	20	60	4,213	0,592	14,0	1,005	23,8
Cd	EN 16173	20	0	20	60	1,007	0,058	5,7	0,181	18,0
	EN 16174, Verfahren A	19	1	18	54	1,002	0,041	4,1	0,141	14,0
	EN 16174, Verfahren B	22	1	21	63	0,976	0,042	4,3	0,192	19,7
Co	EN 16173	24	1	23	69	2,555	0,120	4,6	0,58	22,5
	EN 16174, Verfahren A	22	1	21	63	2,329	0,110	4,9	0,35	15,0
	EN 16174, Verfahren B	25	0	25	75	2,838	0,280	9,9	0,7	24,8
Cr	EN 16173	25	2	23	69	18,60	0,64	3,5	2,63	14,2
	EN 16174, Verfahren A	23	1	22	66	18,99	0,64	3,4	1,95	10,3
	EN 16174, Verfahren B	26	1	25	75	19,86	0,74	3,7	2,7	13,6
Cu	EN 16173	25	0	25	75	967,4	24,7	2,6	99,7	10,3
	EN 16174, Verfahren A	23	1	22	66	959,7	13,3	1,4	79,7	8,3
	EN 16174, Verfahren B	26	1	25	75	978,3	19,0	1,9	104,1	10,6

Tabelle A.1 (fortgesetzt)

Element	Extraktions- verfahren	l	n_o	N_{ev}	n	$\bar{x}$	s_r	$C_{V,r}$	s_R	$C_{V,R}$
Ni	EN 16173	25	1	24	72	18,23	0,67	3,7	2,35	12,9
	EN 16174, Verfahren A	23	1	22	66	18,30	0,48	2,6	2,07	11,3
	EN 16174, Verfahren B	26	1	25	75	18,97	0,73	3,9	2,55	13,4
Pb	EN 16173	23	0	23	69	27,98	0,92	3,3	3,68	13,1
	EN 16174, Verfahren A	21	1	20	60	27,30	0,68	2,5	3,30	12,1
	EN 16174, Verfahren B	24	1	23	69	29,20	1,11	3,8	4,42	15,2
Sn	EN 16173	22	1	21	63	11,57	2,21	19,1	8,14	70,3
	EN 16174, Verfahren A	20	2	18	54	33,85	0,76	2,2	7,21	21,3
	EN 16174, Verfahren B	23	0	23	69	35,05	1,30	3,7	3,61	10,3
V	EN 16173	25	1	24	72	5,564	0,223	4,0	0,612	11,0
	EN 16174, Verfahren A	23	1	22	66	5,365	0,102	1,9	0,601	11,2
	EN 16174, Verfahren B	26	1	25	75	5,971	0,251	4,2	0,885	14,8
Zn	EN 16173	25	1	24	72	1035	25	2,4	125	12,0
	EN 16174, Verfahren A	23	0	23	69	1017	22	2,2	100	9,8
	EN 16174, Verfahren B	25	0	25	75	1044	24	2,3	127	12,2

Es bedeuten

l	Anzahl der teilnehmenden Labore
n	Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Analysenwerte
N_{ev}	Anzahl der ausgewerteten Datensätze
n_o	Anzahl der Ausreißer
$\bar{x}$	Gesamtmittelwert (ohne Ausreißer) in Milligramm je Kilogramm (mg/kg)
s_R	Vergleichstandardabweichung in Milligramm je Kilogramm (mg/kg)
$C_{V,R}$	Vergleichvariationskoeffizient in Prozent (%)
s_r	Wiederholstandardabweichung in Milligramm je Kilogramm (mg/kg)
$C_{V,r}$	Wiederholvariationskoeffizient in Prozent (%)