

DIN EN 16175-1

ICS 13.030.01; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2015-11-11
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TS 16175-1
(DIN SPEC 91264-1):2013-04

**Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden –
Bestimmung von Quecksilber –
Teil 1: Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS);
Deutsche und Englische Fassung FprEN 16175-1:2015**

Sludge, treated biowaste and soil –
Determination of mercury –
Part 1: Cold-vapour atomic absorption spectrometry (CV-AAS);
German and English version FprEN 16175-1:2015

Boue, bio-déchets traité et sol –
Détermination du mercure –
Partie 1: Spectrométrie d'absorption atomique de vapeur froide (CV-AAS);
Version allemande et anglaise FprEN 16175-1:2015

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 29 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 16175-1:2015) 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 16175-1 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:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 16175-1 (DIN SPEC 91264):2013-04 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 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2)*

Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Bestimmung von Quecksilber — Teil 1: Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS); Deutsche und Englische Fassung FprEN 16175-1

Boue, bio-déchet traité et sol — Détermination du mercure — Partie 1 : Spectrométrie d'absorption atomique de vapeur froide (CV-AAS); Version allemande et anglaise FprEN 16175-1:2015

Sludge, treated biowaste and soil — Determination of mercury — Part 1: Cold-vapour atomic absorption spectrometry (CV-AAS); German and English version FprEN 16175-1:2015

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: einstufiges Annahmeverfahren
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	6
6 Geräte.....	7
6.1 Übliche Laborausstattung	7
6.2 Atomabsorptionsspektrometer (AAS)	7
6.3 Automatischer Probengeber	7
6.4 Kaltdampf-Generator, Einzelproben-Beschickungssystem oder ein automatisches Fließinjektionsanalysensystem (FIA)	8
7 Durchführung	8
7.1 Prüflösung	8
7.2 Blindwert-Prüflösung	8
7.3 Herstellung von Kalibrierlösungen	8
7.4 Kalibrierung	8
7.5 Messung der Prüflösung	9
8 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	9
8.1 Berechnung	9
8.2 Angabe der Ergebnisse	9
9 Präzision	10
10 Analysenbericht	10
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision	11
A.1 Materialien für den Ringversuch	11
A.2 Ergebnisse des Ringversuchs	12
Literaturhinweise	13

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 16175-1:2015) 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 16175-1:2013-04 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.

EN 16175, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Bestimmung von Quecksilber* besteht aus den folgenden Teilen:

— Teil 1: *Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)*

— Teil 2: *Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS)*

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	landwirtschaftlich genutzter 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 zur Bestimmung von Quecksilber in Königswasser- oder Salpetersäureaufschlusslösungen von Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden, hergestellt nach EN 16173 oder EN 16174, durch Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS) fest. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei 0,03 mg/kg (Trockenmasse).

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 Zwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696)*

3 Grundlage des Verfahrens

Ein- und zweiwertiges Quecksilber wird durch Zinn(II)-Chlorid oder Natriumborhydrid in saurem Medium bis zum elementaren Zustand reduziert. Elementares Quecksilber wird aus der Lösung in ein geschlossenes System ausgetrieben. Der Quecksilberdampf wird in Form eines atomaren Gases durch eine Küvette geleitet, die sich im Strahlengang eines Atomabsorptionsspektrometers befindet. Es wird die Extinktion bei einer Wellenlänge von 253,7 nm gemessen. Das Extinktionssignal ist eine Funktion der Quecksilberkonzentration und die Konzentrationen werden unter Anwendung einer Kalibrierkurve berechnet.

ANMERKUNG Die Matrix der analysierten Lösung wird durch die im Aufschlussschritt verwendeten Säuren dominiert. In dieser Europäischen Norm wird Zinn(II)-Chlorid als Reduktionsmittel empfohlen, weil Natriumborhydrid viele üblicherweise in Extraktionslösungen von Böden, Schlämmen und Abfällen vorkommende Elemente bis zum elementaren Zustand reduziert, was unter bestimmten Umständen Matrixprobleme verursachen kann. Es ist jedoch dennoch möglich, Natriumborhydrid als Reduktionsmittel einzusetzen. Der Konzentrationsbereich von 1 µg/l bis 10 µg/l in der aufgeschlossenen Lösung, der beim Aufschluss einer Probe von 3,0 g 0,03 µg/g bis 0,3 µg/g Quecksilber entspricht, kann direkt bestimmt werden. Höhere Konzentrationen können bestimmt werden, wenn die aufgeschlossene Lösung verdünnt wird. Die Empfindlichkeit kann unter Verwendung der Amalgamtechnik erhöht werden.

4 Interferenzen

Da die Proben vor der Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe oxidierender, starker Säuren aufgeschlossen werden, bestehen keine Interferenzen in der Gasphase hinsichtlich organischer Substanzen, die im UV-Bereich absorbieren können. Ebenso wenig treten Interferenzen mit Quecksilberverbindungen auf, die mit Zinn(II)-Chlorid nicht vollständig reduziert werden können. Die Interferenzen durch das Vorliegen anderer Elemente in der Matrix hängen von deren Konzentrationen ab. Elementkonzentrationen, die über den in Tabelle 2 aufgeführten Konzentrationen liegen, führen möglicherweise zu einer negativen systematischen Abweichung.

Wenn Zinn(II)-Chlorid anstelle von Natriumborhydrid verwendet wird, treten weniger Interferenzen durch Schwermetalle auf. Wenn Fließsysteme verwendet werden, sind die Interferenzeffekte durch Schwermetalle möglicherweise geringer als in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 — Annehmbare Konzentrationen für einige Matrixelemente

Element	Annehmbare Konzentrationen in der Prüflösung mg/l
Cu(II)	500
Ni(II)	500
Ag(I)	1

5 Reagenzien

Zur Bestimmung von Elementen im Spuren- und Ultraspurenbereich dürfen nur Reagenzien von ausreichender Reinheit verwendet werden. Die Konzentration des Quecksilbers 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 Trägergas, Argon oder Stickstoff, mit einer Reinheit von $\geq 99,99\%$.

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

Während der Durchführung des Verfahrens muss dieselbe Charge Salzsäure verwendet werden.

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

Während der Durchführung des Verfahrens muss dieselbe Charge Salpetersäure verwendet werden.

5.5 Salpetersäure, verdünnte Lösung.

10 ml Salpetersäure (5.4) zu 500 ml Wasser in einem 1 000-ml-Messkolben gießen, mischen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

5.6 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$, Spüllösung für Glasgeräte.

150 ml Salpetersäure (5.4) zu etwa 500 ml Wasser hinzufügen und mit Wasser auf 1 000 ml verdünnen.

5.7 Königswasser, verdünnte Lösung.

In einem 1 000-ml-Messkolben 21 ml Salzsäure (5.3) und 7 ml Salpetersäure (5.4) zu 500 ml Wasser hinzufügen, mischen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

5.8 Zinn(II)-Chlorid-Lösung, $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}) = 100 \text{ g/l}$.

10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 30 ml Salzsäure (5.3) lösen, in einen 100-ml-Messkolben überführen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen. Falls erforderlich, kann die Blindwertkonzentration von Quecksilber durch Hindurchleiten eines Stickstoffstroms durch die Lösung für 30 min verringert werden. Die Lösung am Tag des Gebrauchs herstellen.

Bei Anwendung von Fließsystemen darf eine Lösung mit geringerer Konzentration, z. B. 0,5 g in 100 ml, verwendet werden. Letztere Lösung ist am Tag des Gebrauchs durch Verdünnen mit Wasser frisch aus der höher konzentrierten Lösung herzustellen. Die Empfehlungen des Spektrometerherstellers beachten.

5.9 Natriumborhydrid-Lösung, NaBH_4 , $\rho(\text{NaBH}_4) = 30 \text{ g/l}$.

1 g Natriumhydroxid, NaOH , in einen 100-ml-Messkolben einwiegen und in Wasser lösen. 3 g Natriumborhydrid, NaBH_4 , in einen 100-ml-Messkolben einwiegen, in der Natriumhydroxid-Lösung lösen und bis zur Marke mit Natriumhydroxid-Lösung verdünnen.

Bei Anwendung von Fließsystemen darf eine Lösung mit geringerer Konzentration, z. B. 3 g/l, verwendet werden. Letztere Lösung ist am Tag des Gebrauchs durch Verdünnen mit Wasser frisch aus der höher konzentrierten Lösung herzustellen. Die Empfehlungen des Spektrometerherstellers beachten.

5.10 Quecksilber-Stammlösung, 1 000 mg/l.

Handelsübliche quantitative Stammlösung mit einer Quecksilberkonzentration von $(1\,000 \pm 2) \text{ mg/l}$ verwenden. Diese Lösung wird als stabil für mindestens ein Jahr angesehen, jedoch sollten in Bezug auf die garantierte Stabilität die Empfehlungen des Herstellers berücksichtigt werden.

5.11 Quecksilber, Standardlösung I, 100 mg/l.

10 ml der Quecksilber-Stammlösung (5.10) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, 10 ml Salpetersäure (5.4) hinzufügen, mischen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

Diese Lösung ist einen Monat haltbar.

5.12 Quecksilber, Standardlösung II, 1 mg/l.

1 ml der Quecksilber-Standardlösung I (5.11) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, 10 ml Salpetersäure (5.4) hinzufügen, mischen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

Diese Lösung ist 7 Tage haltbar.

5.13 Quecksilber, Standardlösung III, 100 $\mu\text{g/l}$.

10 ml der Quecksilber-Standardlösung II (5.12) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, 10 ml Salpetersäure (5.4) hinzufügen, mischen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

Diese Lösung am Tag des Gebrauchs herstellen.

6 Geräte

6.1 Übliche Laborausstattung

Für die Bestimmung geringer Konzentrationen von Spurenelementen müssen alle Glasgeräte sorgfältig gereinigt werden, z. B. durch Eintauchen in eine Salpetersäure-Spüllösung (5.6) für mindestens 6 h und anschließendes Spülen mit Wasser vor dem Gebrauch. Die Salpetersäure ist wöchentlich zu ersetzen.

6.2 Atomabsorptionsspektrometer (AAS)

Mit einem geeigneten Überwachungssystem, einem System zur Kaltdampferzeugung und einem Quarz- oder Glasrohr-Atomisator ausgestattetes Gerät. Als Strahlungsquelle eine Hohlkathodenlampe oder, vorzugsweise, eine elektrodenlose Entladungslampe (die eine größere und stabilere Lichtintensität erzeugt), betrieben bei der vom Hersteller der Lampe und des Gerätes empfohlenen Stromstärke, verwenden. Es wird ein AAS-System mit einer Einrichtung zur Untergrundkorrektur empfohlen.

6.3 Automatischer Probengeber

Bei der Atomabsorptionsspektrometrie sind automatische Quecksilber-Fließsysteme (Fließinjektionssysteme oder kontinuierliche Fließsysteme) sehr gebräuchlich. Sie ermöglichen einen Konzentrationsbereich, der etwa eine Größenordnung niedriger ist. Manuell betätigte Systeme oder halbautomatische Einzelproben-Beschickungssysteme sind ebenfalls geeignet.