

DIN ISO 17378-2

ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2017-02-16
Ersatzvermerk
siehe unten

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von Arsen und Antimon –
Teil 2: Atomabsorptionsspektrometrie mit Hydridbildung (HG-AAS)
(ISO 17378-2:2014);
Text Deutsch und Englisch**

Water quality –
Determination of arsenic and antimony –
Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)
(ISO 17378-2:2014);
Text in German and English

Qualité de l'eau –
Dosage de l'arsenic et de l'antimoine –
Partie 2: Méthode par spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures
(HG-AAS) (ISO 17378-2:2014);
Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-12-16 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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, 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.

Ersatzvermerk

Vorgesehen als Ersatz für die 2015-05 zurückgezogene Norm DIN EN ISO 11969:1996-11;
vorgesehen als teilweiser Ersatz für DIN 38405-32:2000-05

Gesamtumfang 58 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	6
1 Anwendungsbereich.....	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Grundlage des Verfahrens.....	9
4 Störungen	9
5 Reagenzien.....	11
6 Geräte.....	15
7 Probenahme und Probenvorbereitung	17
8 Geräteaufbau.....	18
9 Durchführung.....	18
10 Kalibrierung und Datenanalyse	20
11 Auswertung der Ergebnisse.....	21
12 Analysenbericht.....	21
Anhang A (informativ) Zusätzliche Informationen.....	23
Anhang B (informativ) Schematisches Flussdiagramm und Signalverlauf.....	24
Anhang C (informativ) Beispiel einer Anreicherungstechnik.....	26
Anhang D (informativ) Verfahrenskenndaten.....	28
Literaturhinweise.....	31

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-03-01-11 AK „Atomspektrometrische Verfahren und Mineralisierung“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschalten, ist die englische Originalfassung der ISO 17378-2 entsprechend diesbezüglich durch ISO erteilten Erlaubnis beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen ISO-Text.

In der Reihe ISO 17378 existieren folgende Teile unter dem Haupttitel *Water quality — Determination of arsenic and antimony*:

- *Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)*
- *Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)*

Bezeichnung des Verfahrens

Bestimmung von Arsen und Antimon — Teil 2: Atomabsorptionsspektrometrie mit Hydridbildung (HG-AAS):

Verfahren DIN ISO 17378-2 — D 37

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5667-1	siehe DIN EN ISO 5667-1
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 5667-5	siehe DIN ISO 5667-5
ISO 5667-6	siehe DIN EN ISO 5667-6
ISO 5667-11	siehe DIN 38402-13
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 8466-2	siehe DIN ISO 8466-2
ISO 15587-1	siehe DIN EN ISO 15587-1

Änderungen

Gegenüber DIN 38405-32:2000-05 und der 2015-05 zurückgezogenen Norm DIN EN ISO 11969:1996-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) dieses Dokument ersetzt das Verfahren zur Bestimmung von Antimon durch Atomabsorptionsspektrometrie (D 32) mit der Hydrid-Technik (2) sowie die 2015-05 zurückgezogene Norm DIN EN ISO 11969, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Arsen — Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren)*.

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 vorliegende Norm enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung von Arsen und Antimon —
Teil 2: Atomabsorptionsspektrometrie mit Hydridbildung (HG-AAS) (D 37).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

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

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601-2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-13, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 13: Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)*

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren — Lineare Kalibrierfunktion (A 51)*

DIN EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN EN ISO 5667-6, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern*

DIN EN ISO 15587-1, *Wasserbeschaffenheit — Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser — Teil 1: Königswasser-Aufschluss*

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

DIN ISO 5667-5, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen*

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennndaten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades*

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Arsen und Antimon — Teil 2: Atomabsorptionsspektrometrie mit Hydridbildung (HG-AAS)

Einleitung

Dieser Teil von ISO 17378 sollte von Analytikern verwendet werden, die im Umgang mit Spurenelementen in niedrigen Konzentrationen Erfahrung haben.

Arsenkonzentrationen in natürlichen Gewässern schwanken stark, von $<10\text{ }\mu\text{g/l}$ bis zu einer Höhe von mehreren Milligramm je Liter in einigen Teilen Asiens, Südamerikas und den USA, insbesondere im Gangesdelta, wo Arsenvergiftungen durch kontaminierte Rohrbrunnen ein ernstes Problem darstellen. Antimonkonzentrationen in natürlichen Gewässern liegen in der Regel weit unter $10\text{ }\mu\text{g/l}$. Natürliche Vorkommen von Arsen und Antimon treten in organischen oder anorganischen Verbindungen auf und können die Oxidationsstufen III, 0, III und V besitzen.

Um alle Arsen- oder Antimonverbindungen vollständig abzubauen, ist ein Aufschlussverfahren notwendig. Der Aufschluss kann nur entfallen, wenn sicher ist, dass das Arsen oder Antimon in der Probe ein kovalentes Hydrid bilden kann, ohne dabei Voroxidationsschritte zu benötigen.

Der Anwender sollte sich bewusst sein, dass gewisse Probleme die Vorgabe von zusätzlichen Randbedingungen erfordern könnten.

Das Verfahren zur Bestimmung von Arsen oder Antimon ist in jeder Hinsicht identisch, mit Ausnahme der Herstellung der zu prüfenden Standardlösungen. Um Wiederholungen oder Dopplungen zu vermeiden, bezieht sich der Text sowohl auf Arsen als auch auf Antimon, wo der Text auf beide Stoffe in gleicher Weise anwendbar ist. Der Unterabschnitt, der von der Herstellung der Standardlösungen handelt, ist aufgeteilt in 5.11.1, wo Arsenlösungen behandelt werden, und 5.11.2, wo Antimonlösungen behandelt werden.

WARNUNG — Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument 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 erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Dokument Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 17378 legt ein Verfahren zur Bestimmung von Arsen und Antimon fest. Das Verfahren kann für Trinkwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser und Regenwasser angewendet werden. Der ungefähre lineare Anwendungsbereich dieses Teils von ISO 17378 reicht für beide Elemente von 0,5 µg/l bis 20 µg/l. Proben mit höheren Konzentrationen als der Anwendungsbereich können nach geeigneter Verdünnung analysiert werden.

Meerwasser liegt im Allgemeinen außerhalb des Anwendungsbereichs dieses Teils von ISO 17378. Meerwasserproben können unter Verwendung eines Standardadditionsansatzes analysiert werden, vorausgesetzt dass dieser für die zu prüfenden Proben validiert ist. Mit diesem Verfahren werden wahrscheinlich keine organischen Arsen- und organischen Antimonverbindungen nachgewiesen werden.

Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens hängt von den gewählten Betriebsbedingungen ab.

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).

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

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

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*

ISO 5667-5, *Water quality — Sampling — Part 5: Guidance on sampling of drinking water from treatment works and piped distribution systems*

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

ISO 5667-8, *Water quality — Sampling — Part 8: Guidance on the sampling of wet deposition*

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

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

ISO 8466-2, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions*

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

3 Grundlage des Verfahrens

ANMERKUNG Andere Messtechniken können angewendet werden, wenn ausreichend nachgewiesen wird, dass die Leistungskriterien vom Anwenderlabor eingehalten oder übererfüllt wurden. (Siehe Anhang C.)

3.1 Arsen

Eine Teilprobe wird mit Salzsäure (5.3) angesäuert. Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Reagenz (5.9) wird hinzugefügt, um eine quantitative Reduktion von Arsen(V) auf Arsen(III) sicherzustellen. Die Probelösungen werden mit Natriumtetrahydroborat (5.5) behandelt, um das kovalente gasförmige Arsentrihydrid (Arsin, AsH₃) zu erzeugen. Das Hydrid und der überschüssige Wasserstoff werden im Batch-Modus aus dem Erzeugungsgefäß und beim kontinuierlichen Betrieb aus dem Gas/Flüssigkeit-Abscheider in eine erhitzte Quarzzone geschwemmt. Nach der Zerstäubung wird die Absorption von Arsen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 193,7 \text{ nm}$ bestimmt. Das Verfahren erfolgt automatisiert durch einen Autosampler und durch Kontrollsoftware.

3.2 Antimon

Ein Aliquot der Probe wird mit Salzsäure (5.3) aufgeschlossen. Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Reagenz (5.9) wird hinzugefügt, um eine quantitative Reduktion von Antimon(V) auf Antimon(III) sicherzustellen. Die Probelösungen werden mit Natriumtetrahydroborat (5.5) behandelt, um das kovalente gasförmige Antimontrihydrid (Stiban, SbH₃) zu erzeugen. Das Hydrid und der überschüssige Wasserstoff werden im Batch-Modus aus dem Erzeugungsgefäß und beim kontinuierlichen Betrieb aus dem Gas/Flüssigkeit-Abscheider geschwemmt. Nach der Zerstäubung wird die Absorption von Antimon bei einer Wellenlänge von $\lambda = 217,6 \text{ nm}$ bestimmt. Das Verfahren erfolgt automatisiert durch einen Autosampler und durch Kontrollsoftware.

4 Störungen

4.1 Allgemeines

Die Technik zur Hydrierzeugung ist anfällig für Störungen durch Übergangs- und leicht reduzierbare Metalle. Bei der Mehrheit der Proben aus natürlichen Gewässern darf diese Art der Störung nicht maßgebend sein. Der Anwender sollte Wiederfindungsprüfungen an typischen Gewässern durchführen und auch die Höchstkonzentrationen von potentiell störenden Elementen mithilfe geeigneter Methoden bestimmen. Wenn solche Störungen angezeigt werden, sollte durch die Durchführung von Aufstockungswiederfindungen der Grad der Störungen festgestellt werden.

Metalle, die sich leicht durch Natriumtetrahydroborat reduzieren lassen, können ebenfalls Störungen verursachen. Dazu gehören insbesondere Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel und Blei. Falls die in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen dieser Elemente überschritten werden, kann ein deutlicher Rückgang der Absorption auftreten.

Tabelle 1 — Maximale Massenkonzentration von störenden Schwermetallen in der Prüflösung (gültig für Durchflusssysteme)

Störendes Element				
Cr	Fe	Cu	Ni	Pb
mg/l				
500	500	500	250	100

Die Reaktionsbedingungen dieses Teils von ISO 17378 wurden so gewählt, dass diese Störungen minimiert werden.

Weitere Informationen über diese Störungen und die Technik sind den Verweisungen zu entnehmen. [1][2]

ANMERKUNG Wenn Batch-Systeme verwendet werden, können erheblich niedrigere Massenkonzentrationen als die in Tabelle 1, Tabelle 2 und Tabelle 3 festgelegten Störungen verursachen.

4.2 Arsen

Elemente wie Antimon, Selen, Tellur, Quecksilber und Zinn werden ebenfalls durch dieses Verfahren verflüchtigt und können Störungen verursachen. Diese Elemente verursachen keine Störungen, wenn die in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen nicht überschritten werden.

Tabelle 2 — Maximale Massenkonzentration von hydridbildenden oder flüchtigen Elementen, die keine Störung verursachen

Element				
Sb	Se	Sn	Te	Hg
mg/l				
1	1	0,1	1	0,1

Wenn diese Konzentrationen überschritten werden, kann es notwendig sein, das Standardadditionsverfahren (9.3) zu verwenden. Vorausgesetzt der Arsengehalt ist hoch genug, ist eine entsprechende Verdünnung der Wasserprobe vorzuziehen.

4.3 Antimon

Elemente wie Arsen, Selen, Tellur, Quecksilber und Zinn werden ebenfalls durch dieses Verfahren verflüchtigt und können Störungen verursachen. Diese Elemente verursachen keine Störungen, wenn die in Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen nicht überschritten werden.

Tabelle 3 — Maximale Massenkonzentration von hydridbildenden oder flüchtigen Elementen, die keine Störung verursachen

Element				
As	Se	Sn	Te	Hg
mg/l				
1	1	0,1	1	0,1

Wenn diese Konzentrationen überschritten werden, kann es notwendig sein, das Standardadditionsverfahren (9.3) zu verwenden. Vorausgesetzt der Antimongehalt ist hoch genug, ist eine entsprechende Verdünnung der Wasserprobe vorzuziehen.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeine Anforderungen

Es ist wichtig, in allen Fällen mit nur geringen Spuren von Arsen oder Antimon, Reagenzien mit hohem Reinheitsgrad zu verwenden.

Reagenzien können Arsen oder Antimon als Verunreinigung enthalten. Alle Reagenzien müssen Arsen- oder Antimonkonzentrationen aufweisen, die unter dem Wert liegen, der zu einem Arsen- oder Antimonblindwert für das Verfahren führen würde, jedoch über dem niedrigsten Nachweisgrenzwert.

Sofern nicht anders festgelegt, sind nur Reagenzien mit anerkanntem Reinheitsgrad zu verwenden.

Reagenzien müssen nach den Angaben des Herstellers vorbereitet werden unter Verwendung der folgenden Reihe als ein Beispiel.

5.2 Wasser, der Qualität 1 nach ISO 3696 für alle Probenvorbereitungs- und Verdünnungsschritte.

5.3 Salzsäure, $\rho(\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/ml}$.

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

5.5 Natriumtetrahydroborat, NaBH_4 .

Als Plätzchen erhältlich. Die Plätzchen trocken aufbewahren und an einem kühlen, dunklen Ort lagern.

5.6 Natriumhydroxid, NaOH .

5.7 Natriumtetrahydroborat-Lösung, $\rho(\text{NaBH}_4) = 13 \text{ g/l}$.

Am Tag der Verwendung sind geeignete Mengen herzustellen (13 g/l haben sich für das in Bild B.1 dargestellte System als geeignet erwiesen).

0,4 g Natriumhydroxide (5.6) und die entsprechende Menge an Natriumtetrahydroborat (5.5) sind in 800 ml Wasser aufzulösen und auf 1 000 ml zu verdünnen.

Nicht in einem geschlossenen Behälter aufbewahren, weil sich durch die Wasserstoffentwicklung potentieller Druck aufbauen kann.

Überschüssige Natriumborhydrid-Lösung sollte langsam ausgegossen werden und mit reichlich Wasser ausgespült werden. Die Lösung nicht während der Entsorgung in Kontakt mit Säure gelangen lassen.

ANMERKUNG Die Konzentration von NaBH_4 hängt ab von der Verteilrohrleitung des Hybridgenerators und den Durchflussbedingungen. Siehe Empfehlungen des Herstellers.

Alternativ können anteilmäßig kleine Mengen hergestellt werden.

5.8 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$.

ANMERKUNG Salpetersäure ist sowohl als $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ [$w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$] als auch als $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42 \text{ g/ml}$ [$w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g/kg}$] erhältlich.

Um eine Salpetersäure-Reinigungsmischung herzustellen, muss Salpetersäure (1,40 g/ml) mit der gleichen Menge Wasser (5.2) verdünnt werden, indem die Säure vorsichtig dem Wasser hinzugefügt wird.

5.9 Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung.

(250 ± 0,1) g Kaliumiodid (KI) und (50 ± 0,1) g Ascorbinsäure (C₆H₈O₆) sind in etwa 400 ml Wasser aufzulösen und auf 500 ml zu verdünnen.

Am Tag der Verwendung frisch herstellen. Siehe Anmerkung zu (5.7).

5.10 Reagenzien-Blindwert.

Je 1 000 ml ist eine Lösung herzustellen, die (300 ± 3) ml Salzsäure (5.3) und (20 ± 0,5) ml Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9) enthält. Auf die gewünschte Menge mit Wasser (5.2) verdünnen.

WICHTIG — Beim System mit kontinuierlichem Durchfluss wird die Reagenzienblindwertlösung als Hintergrund verwendet. Da die Blindwertlösung nachweisbare Spurenkonzentrationen von Arsen oder Antimon enthalten kann, muss sichergestellt werden, dass dieselben Reagenzien sowohl für die Proben als auch für die Standardherstellung sowie auch für die Herstellung des Reagenzienblindwerts verwendet werden.

Das Analytsignal wird auf den Spitzenwert dieses Signals gelegt, sobald die Probe in den Messzyklus eingeführt wird. Arsen- und Antimonkonzentrationen in der Reagenzienblindwertlösung sollten niedriger als die unteren Grenzwerte sein.

5.11 Standardlösungen (Arsen und Antimon).

5.11.1 Arsenlösungen (Standard-, Stamm- und Kalibrierlösung).

5.11.1.1 Arsenstammlösung A, $\rho[\text{As(III)}] = 1\,000\text{ mg/l}$.

Es soll eine quantitative Stammlösung mit einem Arsen(III)-Gehalt von (1 000 ± 2) mg/l verwendet werden.

Diese Lösung ist mindestens ein Jahr haltbar.

ANMERKUNG Falls andere Stammlösungen erhältlich sind, können sie verwendet werden, vorausgesetzt dass die Messunsicherheit nicht beeinträchtigt wird.

Alternativ kann eine Stammlösung aus Chemikalien mit hohem Reinheitsgrad hergestellt werden:

(1,734 ± 0,002) g Natriummetaarsenit NaAsO₂ sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu geben.

(50 ± 0,5) ml Salzsäure (5.3) hinzufügen und Natriummetaarsenit vollständig durch Umrühren lösen.

Auf 1 l mit Wasser (5.2) verdünnen.

5.11.1.2 Arsenstandardlösung B, $\rho[\text{As(III)}] = 10\text{ mg/l}$.

(1 ± 0,01) ml der Arsenstammlösung A (5.11.1.1) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, (30 ± 0,5) ml Salzsäure (5.3) und (2 ± 0,1) ml Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9) hinzufügen und bis zur Marke mit Wasser (5.2) auffüllen.

Diese Lösung ist einen Monat haltbar.

5.11.1.3 Arsenstandardlösung C, $\rho[\text{As(III)}] = 100\text{ }\mu\text{g/l}$.

(1 ± 0,01) ml der Arsenstammlösung B (5.11.1.2) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, (30 ± 0,5) ml Salzsäure (5.3) und (2 ± 0,1) ml Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9) hinzufügen und bis zur Marke mit Wasser (5.2) auffüllen.

Diese Lösung ist eine Woche haltbar.

5.11.1.4 Arsenstammlösung D, $\rho[\text{As(V)}] = 1\,000\text{ mg/l}$.

($1,000 \pm 0,002$) g reines Arsenpulver in ($10 \pm 0,1$) ml konzentrierter Salpetersäure (5.8) lösen.

Die Lösung muss zum Kochen gebracht werden, so dass die überschüssige Salpetersäure verdampft.

Dieses Verfahren muss vorsichtig unter einer Abzugshaube durchgeführt werden.

Wenn das hydratisierte Arsen(V)-oxid abgekühlt ist, ist es in ($50 \pm 0,5$) ml kalte Salzsäure (5.3) zu überführen.

Die Lösung ist dann quantitativ in einen 1 000-ml-Messkolben zu geben, der bis zur Marke mit Wasser (5.2) aufgefüllt wird.

Dieser Standard muss angewendet werden, um einen geeigneten Arsen(V)-Standard für die Prüfung der quantitativen Wiederfindung von Arsen(V) herzustellen. Wenn unklar ist, ob Arsen(V) in den Proben vorliegt, ist diese Norm zu verwenden, um die Wiederfindung dieses Analyten zu prüfen.

Diese Lösung ist mindestens sechs Monate haltbar.

ANMERKUNG Falls andere Stammlösungen erhältlich sind, können sie verwendet werden, vorausgesetzt dass die Messunsicherheit nicht beeinträchtigt wird.

5.11.1.5 Arsenkalibrierlösungen.

Es sind mindestens fünf unabhängige Kalibrierlösungen zu verwenden. Die Kalibrierung nach ISO 8466-1 durchführen.

Es müssen mindestens fünf Arsenkalibrierlösungen aus der Arsenstandardlösung C (5.11.1.3) hergestellt werden, die den Arbeitsbereich der erwarteten Arsenkonzentrationen abdecken.

Für einen Arbeitsbereich von $1\text{ }\mu\text{g/l}$ bis $5\text{ }\mu\text{g/l}$, beispielsweise wie folgt vorgehen:

In eine Reihe von fünf 100-ml-Messkolben ($1 \pm 0,01$) ml, ($2 \pm 0,02$) ml, ($3 \pm 0,03$) ml, ($4 \pm 0,04$) ml bzw. ($5 \pm 0,05$) ml Arsenstandardlösung C (5.11.1.3) pipettieren.

30 ml Salzsäure (5.3) und 2 ml Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9) hinzufügen.

Auf 100 ml mit Wasser (5.2) verdünnen und sorgfältig mischen.

Vor dem Gebrauch die Lösung mindestens 2 h stehenlassen, um die quantitative Reduzierung von Arsen(V) auf Arsen(III) sicherzustellen.

Diese Kalibrierlösungen enthalten $1\text{ }\mu\text{g/l}$, $2\text{ }\mu\text{g/l}$, $3\text{ }\mu\text{g/l}$, $4\text{ }\mu\text{g/l}$ bzw. $5\text{ }\mu\text{g/l}$ Arsen.

Sie müssen am Tag der Verwendung hergestellt werden.

Der Gebrauch einer Kolbenpipette ist erlaubt und ermöglicht die Herstellung von kleineren Mengen der Kalibrierlösungen. Die Anwendung von Dilutern ist ebenfalls erlaubt.

Sobald ein geltendes Kalibriermuster bestätigt wurde, darf die Anzahl der Standards, die routinemäßig verwendet werden, reduziert werden. Eine solche Änderung darf keinen Einfluss auf das Ergebnis, das aus den Prüfungen erzielt wurde, noch auf die Einstufung mit anderen Proben haben.

5.11.2 Antimonlösungen (Standard-, Stamm- und Kalibrierlösung).

5.11.2.1 Antimonstammlösung A, $\rho[\text{Sb(III)}] = 1\,000\text{ mg/l}$.

Es soll eine quantitative Stammlösung mit einem Antimon(III)-Gehalt von $(1\,000 \pm 2)\text{ mg/l}$ verwendet werden.

Diese Lösung ist mindestens ein Jahr haltbar.

Alternativ kann eine Stammlösung aus Chemikalien mit hohem Reinheitsgrad hergestellt werden:

$(2,743 \pm 0,002)\text{ g}$ Kaliumantimon(III)oxidentartrat-Hemihydrat, $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ in einen 1 000-ml-Messkolben geben.

$(50 \pm 0,5)\text{ ml}$ Salzsäure (5.3) hinzufügen und das Kaliumantimon(III)oxidentartrat-Hemihydrat vollständig durch Umrühren lösen.

Auf 1 l mit Wasser (5.2) verdünnen.

5.11.2.2 Antimonstandardlösung B, $\rho[\text{Sb(III)}] = 10\text{ mg/l}$.

$(1 \pm 0,01)\text{ ml}$ Antimonstammlösung A (5.11.2.1) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, $(30 \pm 0,5)\text{ ml}$ Salzsäure (5.3) und $(2 \pm 0,01)\text{ ml}$ Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9) hinzufügen und bis zur Marke mit Wasser (5.2) auffüllen.

Diese Lösung ist eine Woche haltbar.

ANMERKUNG Wenn ein geeigneter handelsüblicher Standard verfügbar ist, kann er verwendet werden, wenn die Anwendbarkeit validiert ist.

5.11.2.3 Antimonstandardlösung C, $\rho[\text{Sb(III)}] = 100\text{ }\mu\text{g/l}$.

$(1 \pm 0,01)\text{ ml}$ Antimonstandardlösung B (5.11.2.2) in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, $(30 \pm 0,5)\text{ ml}$ Salzsäure (5.3) und $(2 \pm 0,01)\text{ ml}$ Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9) hinzufügen und bis zur Marke mit Wasser (5.2) auffüllen.

Diese Lösung muss wöchentlich hergestellt werden.

5.11.2.4 Antimonstammlösung D, $\rho[\text{Sb(V)}] = 1\,000\text{ mg/l}$.

$(1,000 \pm 0,002)\text{ g}$ reines Antimonpulver in $(10 \pm 0,1)\text{ ml}$ konzentrierter Salpetersäure (5.8) auflösen.

Die Lösung muss zum Kochen gebracht werden, so dass die überschüssige Salpetersäure verdampft.

Dieses Verfahren muss vorsichtig unter einer Abzugshaube durchgeführt werden.

Wenn das hydratisierte Antimon(V)-oxid abgekühlt ist, ist es in $(50 \pm 0,5)\text{ ml}$ kalte Salzsäure (5.3) zu überführen.

Die Lösung ist dann quantitativ in einen 1 000-ml-Messkolben zu geben, der bis zur Marke mit Wasser (5.2) aufgefüllt wird.

Dieser Standard sollte verwendet werden, um einen geeigneten Antimon(V)-Standard für die Prüfung der quantitativen Wiederfindung von Antimon(V) herzustellen.

Diese Lösung ist mindestens sechs Monate haltbar.

Antimon(V)-Standardlösungen sollten am Tag der Verwendung hergestellt werden und auf Trübung geprüft werden, was ein Hinweis auf Hydrolyse ist. Alle Lösungen, die sichtbare Trübungen aufweisen, müssen entsorgt werden.

5.11.2.5 Antimonkalibrierlösungen.

Es sind mindestens fünf unabhängige Kalibrierlösungen zu verwenden. Die lineare Kalibrierung nach ISO 8466-1 durchführen.

Es müssen mindestens fünf Antimonkalibrierlösungen aus der Antimonstandardlösung C (5.11.2.3) hergestellt werden, die den Arbeitsbereich der erwarteten Antimonkonzentrationen abdecken.

Für einen Arbeitsbereich von 1 µg/l bis 5 µg/l ist zum Beispiel wie folgt vorzugehen.

In eine Reihe von fünf 100-ml-Messkolben sind (1 ± 0,01) ml, (2 ± 0,02) ml, (3 ± 0,03) ml, (4 ± 0,04) ml bzw. (5 ± 0,05) ml Antimonstandardlösung C (5.11.2.3) zu pipettieren.

30 ml Salzsäure (5.3) und 2 ml Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9) sind hinzuzufügen.

Auf 100 ml mit Wasser (5.2) verdünnen und gründlich mischen.

Vor dem Gebrauch werden sie mindestens 2 h stehen gelassen, um die quantitative Reduzierung von Antimon(V) auf Antimon(III) sicherzustellen.

Diese Kalibrierlösungen enthalten 1 µg/l, 2 µg/l, 3 µg/l, 4 µg/l bzw. 5 µg/l Antimon.

Sie müssen am Tag der Verwendung hergestellt werden.

Der Gebrauch einer Kolbenpipette ist erlaubt und ermöglicht die Herstellung von kleineren Mengen der Kalibrierlösungen. Die Anwendung von Verdünnern ist ebenfalls erlaubt.

Sobald ein geltendes Kalibriermuster bestätigt wurde, kann die Anzahl der Standards, die routinemäßig verwendet werden, reduziert werden. Eine solche Änderung darf keinen Einfluss auf das Ergebnis, das aus den Prüfungen erzielt wurde, noch auf die Einstufung mit anderen Proben haben.

6 Geräte

Übliche Laborgeräte und zusätzlich noch Folgendes.

Die folgenden Angaben werden als Richtlinien genannt. Im Allgemeinen müssen die Angaben des Herstellers befolgt werden.

6.1 Atom-Absorptions-Spektrometer, ausgestattet mit einem Hydrid-Erzeugungssystem und einem Zerstäuber mit einem beheizten Quarzrohr- oder einem Graphitrohrzerstäuber (vorzugsweise mit einem Hintergrundkorrektursystem ausgestattet) wird empfohlen. Automatisierte Durchflusssysteme [Fließinjektionsanalyse (FIA) oder kontinuierliche Durchflussanalyse (CFA)] für die Hydriderzeugung sind geeignet und üblich, aber Batch-Systeme sind ebenfalls geeignet. Die untenstehende Beschreibung entspricht einem kontinuierlichen Durchflussschema.

Eine Strahlungsquelle, die eine Wellenlänge von $\lambda = 193,7$ nm für Arsen und eine Wellenlänge von $\lambda = 217,6$ nm für Antimon emittiert, mit einer geeigneten spektralen Strahldichte, ist zu verwenden.

6.2 Gaszufuhr, Um bei diesem Teil von ISO 17378 die maximale Leistung zu erzielen, wird reines Argon (99,9 % Reinheit) empfohlen.

Die Gaszufuhr sollte mit einem zweistufigen Regler ausgestattet sein und das Argon sollte mit ausreichend Druck zugeführt werden, um die Arsen- oder Antimonhydride vom Gas/Flüssigkeit-Abscheider zu entfernen und das Gas zum Absorptionsdetektor zu übertragen.

Es wird empfohlen, einen Gasreiniger aus Aktivkohle zu verwenden.

Stickstoffgas darf ebenfalls verwendet werden, führt jedoch zu einer niedrigeren Empfindlichkeit.

6.3 Laborgeräte.

6.3.1 Allgemeine Anforderungen.

Zur Bestimmung von Arsen oder Antimon bei sehr niedrigen Konzentrationen, sind Verschmutzung und Verlust maßgebliche Kriterien. Zu potentiellen Verschmutzungsquellen gehören schlecht gereinigte Laborgeräte und allgemeine Verschmutzung in der Laborumgebung. Die Arbeitsumgebung des Labors muss sauber sein, so dass Spurenelementproben dort behandelt werden können.

Alle wiederverwendbaren Laborgeräte, die in Kontakt mit der Probe kommen, sind vor der Verwendung zu reinigen.

Die Laborgeräte müssen für mindestens 24 h in die Salpetersäure-Reinigungsmischung (5.8) getaucht und fünf Mal mit Wasser (5.2) gespült werden.

Daraufhin müssen die Laborgeräte mit Salzsäure $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ (5.4) gefüllt und 24 h lang stehen gelassen werden.

Wegwerfbare (Einweg-) Laborgeräte aus Kunststoff müssen nicht speziell gereinigt werden, vorausgesetzt, dass nachgewiesen ist, dass Arsenverschmutzungen in diesem Material vernachlässigbar sind.

6.3.2 Flaschen zur Lagerung und Probenbehandlung.

Es sind Probengefäße zu verwenden, die aus Quarz, Borosilikatglas, Kunststoffen [z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluor (Ethylen-Propylen) (FEP)] oder einem anderen Material bestehen, das den Analyt bei der Prüfung weder adsorbiert noch desorbiert.

6.3.3 Messgerät-Reagenz-Behälter.

Die Reagenzien werden über eine Peristaltikpumpe aus den Reagenzflaschen durch PTFE-Leitungen gepumpt. Alle Pumpschläuche müssen mit den verwendeten Reagenzien kompatibel sein und den Analyt bei der Prüfung weder adsorbieren noch desorbieren.

6.3.4 Autosampler-Ampullen.

Es sind Ampullen aus in 6.3.2 festgelegten Materialien zu verwenden.

6.4 Ausrüstung zur Probenbehandlung.

6.4.1 Luftverdrängungspipette.

Ein Mikropipettensystem, das Volumen von 10 µl bis 1 000 µl befördern kann, mit einem Sortiment an metallfreien Einwegpipettenspitzen.

6.4.2 Waage.

Eine Waage mit einer Messunsicherheit von 0,001 g zur Herstellung der Reagenzlösungen und der Standards.

6.4.3 Aufschlussapparat.

Bei Wasserproben ist kein Voraufschluss erforderlich innerhalb des Anwendungsbereichs dieses Teils von ISO 17378.

7 Probenahme und Probenvorbereitung

7.1 Probenahmeverfahren

Die Proben nach ISO 5667-1, ISO 5667-3, ISO 5667-5, ISO 5667-6, ISO 5667-8 und ISO 5667-11 nehmen, unter der Verwendung von Probengefäßen wie in 6.3.2 festgelegt.

Zur Bestimmung von Arsen oder Antimon in wässrigen Proben, ist bei Probenahme auf $\text{pH} < 2$ anzusäuern. Von Salzsäure (5.3) genügt $(3 \pm 0,1)$ ml je Liter bei den meisten Proben. Es muss sichergestellt werden, dass der pH-Wert unter 2 liegt, sonst muss mehr Salzsäure als gefordert hinzugefügt werden.

Bei Ankunft im Labor müssen alle Proben protokolliert und in einem Zeitrahmen behandelt werden, der die Unversehrtheit des Analyts nicht beeinträchtigt.

Bei allen Arten von Proben ist eine geeignete Feldblindprobe herzustellen und die Analyse wie gefordert durchzuführen. Es muss dasselbe Gefäß und dieselbe Menge Säure verwendet werden, wie bei der Probe.

ANMERKUNG Probenkonservierung mithilfe verdünnter Salpetersäure (5.8) ist dann geeignet, wenn nachgewiesen wird, dass die Bestimmung von Arsen oder Antimon durch den Einsatz dieses Reagenz unbeeinträchtigt bleiben.

7.2 Vorreduzierung

Da unter den bei der Hydrid-Technik verwendeten Bedingungen nur Arsen(III) und Antimon(III) schnell und quantitativ reagieren, müssen Arsen(V) und Antimon(V) vor dem Schritt der Hydridherzeugung auf Arsen(III) oder Antimon(III) reduziert werden.

7.2.1 Standardverfahren für Wasserproben mit Arsen oder Antimon, das nicht fest oder organisch gebunden ist

Die Wasserproben, die keine Feststoffe oder organisch gebundenes Arsen oder Antimon besitzen, Feldblindproben und Blindwertlösungen sind der folgenden Vorbehandlung zu unterziehen.

Ein Aliquot der Probe von (40 ml bis 50 ml) in einen 100-ml-Messkolben geben.

$(30 \pm 0,5)$ ml Salzsäure (5.3) hinzufügen.

$(2 \pm 0,1)$ ml Kaliumiodid-Ascorbinsäure-Lösung (5.9), müssen hinzugefügt, durchgemischt und mindestens 2 h lang stehen gelassen werden. Dies stellt eine quantitative Reduzierung von Arsen(V) auf Arsen(III) oder von Antimon(V) auf Antimon(III) sicher.

Auf 100 ml mit Wasser (5.2) verdünnen.

Bei Anwendung anderer Probenvolumina sind die Geräte und Reagenzien den gewählten Volumenverhältnissen anzupassen.

ANMERKUNG Um eine größere Genauigkeit zu erzielen, kann die Probe auch mithilfe eines tarierten Kolbens nach der Masse dosiert werden. In diesem Fall ist es erforderlich, das Volumen aus der Dichte und der Masse zu errechnen und das Volumen festzuhalten.

7.2.2 Proben, die zusätzlichen Aufschluss erfordern

Bei Proben, die eine erhebliche Menge festes Material und/oder organisch gebundenes Arsen oder Antimon enthalten, muss ein zusätzlicher Aufschlussschritt durchgeführt werden wie in ISO 15587-1 festgelegt. Dies liegt außerhalb des Anwendungsbereichs von diesem Teil von ISO 17378, Proben dürfen jedoch mithilfe eines ähnlichen Verfahrens analysiert werden, wenn korrekt an die Matrix angepasste Reagenzien mithilfe des richtigen Anteils an Salpetersäure (5.8) und Salzsäure (5.4) hergestellt werden. Blindwerte und Standardlösungen müssen ebenfalls Matrix angepasst sein durch Verwendung des richtigen Anteils an Salpetersäure (5.8) und Salzsäure (5.4). Dies erfordert exaktes Arbeiten.

8 Geräteaufbau

Die Geräte müssen wie in der Gebrauchsanweisung des Geräteherstellers beschrieben eingerichtet werden. Es wird empfohlen, die automatische Hintergrundkorrektur einzustellen. Die folgenden Angaben beziehen sich auf kontinuierliche Durchflusssysteme, Einzelheiten zu Fließinjektionsgeräten oder Batch-Analysegeräten sind in den Gebrauchsanweisungen des Herstellers zu finden.

An jedem Tag, an dem das System verwendet wird, sind die Schläuche auf Abnutzung und Pumpzuverlässigkeit zu überprüfen und, wenn nötig, zu ersetzen. Alle Schlauchentfernungen zwischen Autosampler, Dampfgenerator und Detektor müssen so gering wie möglich gehalten werden.

Der Reagenzbehälter muss mit der Reagenzien-Blindwertlösung (5.10) bzw. der Natriumtetrahydroborat-Lösung (5.7), gefüllt werden. Siehe Gebrauchsanweisung des Herstellers.

Der Dampferzeuger mit kontinuierlichem Durchfluss ist entsprechend der Herstelleranweisungen aufzubauen. Es ist sicherzustellen, dass die Reagenzflüsse sich innerhalb der akzeptierten Gleichgewichte oder Verhältnisse befinden. Sobald stabile Bedingungen hergestellt wurden, kann die Analyse fortgesetzt werden. Sowohl Standards als auch Proben müssen mithilfe derselben Flussmerkmale quantitativ bestimmt werden.

Proben, die für einen bestimmten eingestellten Bereich über der Kalibrierung liegen, müssen neu analysiert werden, nachdem sie so verdünnt wurden, dass sie innerhalb des Kalibrierbereichs liegen. Wenn die Probe verdünnt wird, muss das Verdünnungsmittel der Reagenzien-Blindwert (5.10) sein, d. h. an die Matrix angepasst. Proben, die aufgeschlossen sind, müssen hinsichtlich Standards und Blindwerten an die Matrix angepasst werden, um zuverlässige Daten zu erzielen.

9 Durchführung

9.1 Allgemeine Anforderungen

Vor Beginn der Messung müssen die Geräteparameter nach den Herstelleranweisungen (Wellenlänge $\lambda = 193,7$ nm für Arsen und Wellenlänge $\lambda = 217,6$ nm für Antimon) eingestellt werden.

Der Quarzrohrzerstäuber ist auszurichten oder, bei Verwendung des Graphitrohrzerstäubers, ist ein mit Iridium beschichtetes Graphitrohr nach den Herstelleranweisungen zu konditionieren.

Der Argon- oder Stickstoffdurchfluss ist einzustellen, bis ein konstantes Signal erreicht wird.

Wenn ein Durchflusssystem verwendet wird, muss Salzsäure (5.4) als Trägerlösung verwendet werden. Siehe Empfehlungen des Herstellers.

Die Natriumtetrahydroborat-Lösung (5.7) und alle vorreduzierten Prüflösungen (Reagenzien-Blindwertlösung 5.10), Kalibrierlösungen (5.11.1.5 für Arsen und 5.11.2.5 für Antimon) und Proben (7.2) werden in das Durchflusssystem nach den Herstelleranweisungen eingeführt und Messungen werden durchgeführt.