

Bestimmung von Metallen (Cd, Cu, Cr, Co, Hg, Mo, Ni, Pb und Zn) im Salpetersäure-Extrakt (1:10)

Version 2.0 (2021)

Code der Referenzmethode	HNO3-Mes			Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland		
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)		
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen		
	Standortcharakterisierung			
	Schadstoffbeurteilung			x
	Düngeruntersuchungen	Recyclingdünger	Kompost	
			Gärgut fest	
			Gärgut flüssig	
			Klärschlamm	
		Hofdünger	Mist	
Gülle				
Mineraldünger				
Pflanzenkohle				
Forschungsmethoden				
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	Messen von Schadstoffen in Bodenproben laut VBBo. Wenn der totale und der lösliche (Methoden NaNO3-Ex und NaNO3-Mes) Schwermetallanteil gemäss VBBo bekannt sind, können Aussagen über den Schwermetall-Belastungsgrad von Böden gemacht werden.			
Zulassungskriterien für Labors	Die Grenzen des Ringversuches ISE (WEPAL) werden eingehalten. Jährlich wird eine aktuelle Liste der empfohlenen Labors auf der Internetseite von Agroscope publiziert.			
Analysenprogramm	Probennahme	SDAN-PN		
	Probenaufbereitung	SDAN-PA		
	Aufschluss	HNO3-Ex		
	Messung	HNO3-Mes, TS		
Konzentrations- / Messbereich	Maximale Mindestbestimmungsgrenzen Cd 0.05 mg Cd/kg Trockensubstanz Co 0.5 mg Co/kg Trockensubstanz Cr 5 mg Cr/kg Trockensubstanz Cu 2.5 mg Cu/ Trockensubstanz Mo 0.25 mg Mo/kg Trockensubstanz Ni 2.5 mg Ni/kg Trockensubstanz Pb 5 mg Pb/kg Trockensubstanz Zn 5 mg Zn/kg Trockensubstanz			
Angabe der Ergebnisse	mg Cd/kg TS: 2 Dezimalstellen für Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Pb und Zn: mg Element/kg TS: 1 Dezimalstelle für Hg: Konzentration < 1 mg / kg Trockensubstanz: 3 Dezimalstellen Konzentration > 1 mg / kg Trockensubstanz: 2 Dezimalstellen			
	Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb und Zn können mit verschiedenen Methoden gemessen werden. Hier werden optische Spektroskopiemethoden (AAS, ICP-OES, AFS) vorgestellt. ICP-MS Messungen sind auch möglich.			
Sicherheit / Umwelt	Allgemeine Vorsichtsmassnahmen beim Arbeiten mit Säure			



Inhaltsverzeichnis

Cd-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt.....	3
Co-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt.....	5
Cr-Bestimmung mit F-AAS im salpetersauren Extrakt (1:10).....	7
Cu-Bestimmung mit F-AAS im Salpetersäure-Extrakt	9
Bestimmung von Hg im Salpetersäure-Extrakt (1:10) mit Kaltdampf-Fluoreszenzspektrometrie ...	11
Mo-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt (1:10).....	17
Ni-Bestimmung mit F-AAS im Salpetersäure-Extrakt (1:10)	19
Pb-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt (1:10).....	21
Zn-Bestimmung mit F-AAS im Salpetersäure-.....	24
Bestimmung von 20 Elementen mit ICP-OES im Salpetersäureextrakt (1:10).....	26
Historie	32

Cd-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt

1. Prinzip

Der Cadmiumgehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie mit Untergrundkompensation gemessen.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Graphitrohrfurnen-Atomabsorptionsspektrometer mit Untergrundkompensation (Zeeman Effekt oder Deuteriumlampe), Argon, spezifische Cadmium EDL-Lampe, bzw. spezifische Cadmium Hohlkathodenlampe; Pyrokohlenstoffbeschichtete Graphitrohre mit L'vov Plattform.
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen
- (D) Magnetrührer
- (E) Präzisionswaage (0.001 g)

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit $\leq 1 \mu\text{S/cm}$, ISO Grade 2)
- (2) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) 5 % Salpetersäure:
55 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (5) Matrixmodifizier-Lösung:
0.50 g Ammoniumdihydrogenphosphat suprapur ((NH₄)H₂PO₄, M = 115.03 g/mol) und 0.15 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat suprapur (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, M = 256.41 g/mol) in ein Becherglas (C) einwiegen, ca. 25 ml H₂O (1) zugeben und rühren (D). Sobald sich die Salze aufgelöst haben, die Lösung mit H₂O (1) quantitativ in einen 50 ml Messkolben (C) spülen und mit H₂O (1) bis zur Marke auffüllen.
- (6) Standardlösungen:
 - (6a) Cadmium-Stammlösung: 1.000 g Cd/L, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt.
 - (6b) Cd-Standardlösung (1 mg Cd/L):
0.1 ml Cadmium-Stammlösung (6a) in einen 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- (7) Kalibrierlösungen:
 - 0 $\mu\text{g Cd/L}$: 2 M Salpetersäure (3).
 - 1.0 $\mu\text{g Cd/L}$: 0.1 ml Cadmium-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 2.0 $\mu\text{g Cd/L}$: 0.2 ml Cadmium-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 3.0 $\mu\text{g Cd/L}$: 0.3 ml Cadmium-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

Alle für diese Bestimmung verwendeten Glaswaren werden mit 5 % HNO₃ (4) gereinigt und mit H₂O (1) gespült, um Kontaminationen auszuschliessen.

Den Autosampler auf das Einspritzvolumen von 20 µl Messlösung und 20 µl Matrixmodifizier (5) programmieren. Kalibrier- und Messlösungen (Bodenextrakte) unter dem Einsatz eines spezifischen Temperaturprogrammes für die Cd-Bestimmung nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung mit 2 M Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- *Einstellungen:* Wellenlänge: 228.8 nm
Spaltbreite 0.7 nm
- *AAS-abhängige Parameter:* Veraschungstemperatur: 850 °C (Argongasfluss: 300 ml/min)
Atomisierungstemperatur: 1800 °C (Argongasfluss: 0 ml/min)

3. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element/L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a \text{ [mg / L]} \cdot (c \text{ [mL]} / b \text{ [g]}) \cdot d \cdot 100 / e$$

4. Resultatangabe

mg Cd/kg TS: zwei Dezimalstellen

5. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex,

Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Cd-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Cd-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist,
- einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden.

Die Temperatur und Zeitdauer der verschiedenen Schritte des Temperaturprogramms müssen dem Gerät, den Messlösungen und dem Alter des Graphitrohrofens angepasst werden. Das Temperaturprogramm setzt sich aus der Trocknung, der Veraschung, der Atomisierung der eingespritzten Lösung und dem Ausbrennen des Graphitrohres mit der maximalen Ofentemperatur zusammen.

Die Zugabe von Matrixmodifizier verhindert die Verflüchtigung des Cadmiums während der Veraschung. Der Zeeman Effekt oder die Deuteriumlampe kompensieren die Untergrundstörungen. Die Zugabe von Matrixmodifizier und die Untergrundkompensation sind unerlässlich, um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten.

Co-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt

6. Prinzip

Der Kobaltgehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie mit Untergrundkompensation gemessen.

7. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Graphitrohrfurnen-Atomabsorptionsspektrometer mit Untergrundkompensation (Deuteriumlampe), Argon, spezifische Kobalt Hohlkathodenlampe, Pyrokohlenstoffbeschichtete Graphitrohre mit L'vov Plattform.
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen
- (D) Magnetrührer
- (E) Präzisionswaage (0.001 g)

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit $\leq 1 \mu\text{S/cm}$, ISO Grade 2)
- (2) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) 5 % Salpetersäure:
55 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (5) Matrixmodifizier-Lösung:
0.15 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat suprapur (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, M = 256.41 g/mol) in ein Becherglas (C, E) einwiegen, ca. 25 ml H₂O (1) zugeben und rühren (E). Sobald das Salz aufgelöst ist, die Lösung mit H₂O (1) quantitativ in einen 50 ml Messkolben (C) spülen mit H₂O (1) bis zur Marke auffüllen.
- (6) Standardlösungen:
 - (6a) Kobalt-Stammlösung: 1.000 g Co/L, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt.
 - (6b) Kobalt-Standardlösung (10 mg Co/L):
1 ml Kobalt-Stammlösung (7a) in 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- (7) Kalibrierlösungen:
 - 0 $\mu\text{g Co/L}$: 2 M Salpetersäure (3).
 - 10 $\mu\text{g Co/L}$: 0.1 ml Kobalt-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 20 $\mu\text{g Co/L}$: 0.2 ml Kobalt-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 30 $\mu\text{g Co/L}$: 0.3 ml Kobalt-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 50 $\mu\text{g Co/L}$: 0.5 ml Kobalt-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift:

Alle für diese Bestimmung verwendeten Glaswaren werden mit 5 % HNO₃ (4) gereinigt und mit H₂O (1) gespült, um Kontaminationen auszuschliessen.

Den Autosampler auf das Einspritzvolumen von 20 µl Messlösung und 20 µl Matrixmodifier (5) programmieren. Kalibrier- und Messlösungen (Bodenextrakte) unter dem Einsatz eines spezifischen Temperaturprogrammes für die Co-Bestimmung nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung mit 2 M Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- *Einstellungen:* Wellenlänge: 240.7 nm
Spaltbreite: 0.2 nm
- *AAS-abhängige Parameter:* Veraschungstemperatur: 1400 °C (Argongasfluss: 300 ml/min)
Atomisierungstemperatur: 2600 °C (Argongasfluss: 0 ml/min)

8. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a [\text{mg / L}] \cdot (c [\text{mL}] / b [\text{g}]) \cdot d \cdot 100 / e.$$

9. Resultatangabe

mg Co/kg TS: eine Dezimalstelle

10. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex, Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Co-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Co-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist
 - einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden
- Die Zugabe von Matrixmodifier erhöht die Reproduzierbarkeit der Messung. Die Deuteriumlampe kompensiert die Untergrundstörungen. Die Zugabe von Matrixmodifier und die Untergrundkompensation sind unerlässlich, um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten. Die Temperatur und Zeitdauer der verschiedenen Schritte des Temperaturprogrammes müssen dem Gerät, den Messlösungen und dem Alter des Graphitrohrofens angepasst werden. Das Temperaturprogramm setzt sich aus der Trocknung, der Veraschung, der Atomisierung der eingespritzten Lösung und dem Ausbrennen des Graphitrohres mit der maximalen Ofentemperatur zusammen.

Cr-Bestimmung mit F-AAS im salpetersauren Extrakt (1:10)

11. Prinzip

Der Chromgehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie mit Untergrundkompensation gemessen.

12. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometer mit D₂-Lampe (Untergrundkompensation), Acetylen und Lachgas, spezifische Chrom Hohlkathodenlampe.
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen
- (D) Magnetrührer
- (E) Präzisionswaage (0.001 g)

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit $\leq 1\mu\text{S/cm}$, ISO Grade 2)
- (2) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1,C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) Modifizierte 2 M Salpetersäure (mit Natriumsulfat-Zusatz 10 %):
138.5 ml Salpetersäure (2), und 100 g Natriumsulfat (Na₂SO₄ p.a., M = 142.04 g/mol) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben. Sobald das Salz aufgelöst ist, die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (5) Standardlösungen:
 - (5a) Chrom-Stammlösung: 1.000 g Cr/l, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt.
 - (5b) Chrom-Standardlösung (100 mg Cr/l):
10 ml Chrom-Stammlösung (5a) und 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) in einen 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- (6) Kalibrierlösungen:
 - 0 mg Cr/l: 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml (C) verdünnen.
 - 0.25 mg Cr/l: 0.25 ml Chrom-Standardlösung (5b) + 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 0.50 mg Cr/l: 0.50 ml Chrom-Standardlösung (5b) + 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 1.00 mg Cr/l: 1.00 ml Chrom-Standardlösung (5b) + 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 1.50 mg Cr/l: 1.50 ml Chrom-Standardlösung (5b) + 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 2.00 mg Cr/l: 2.00 ml Chrom-Standardlösung (5b) + 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 3.00 mg Cr/l: 3.00 ml Chrom-Standardlösung (5b) + 10 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

10 ml Bodenextrakt (Methode HNO₃-Ex) in 20 ml Messkolben pipettieren und 2 ml modifizierte 2 M Salpetersäure (4) zugeben. Anschliessend mit 2 M Salpetersäure (3) auf 20 ml verdünnen. Das Spektrometer (A) nach den Vorschriften des Herstellers für die Chrommessung einstellen und optimieren. Die Flamme 20 Minuten brennen lassen, damit die Messstabilität erreicht wird. Durch Messung der Kalibrierlösung

0 mg Cr/l, Auto-Null des Gerätes festlegen. Kalibrier- und die Messlösungen nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung nach Zugabe von modifizierter 2 M Salpetersäure (4) mit Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- Einstellungen: Wellenlänge: 357.9 nm
Spaltbreite: 0.7 nm
Flamme: Lachgas/Acetylen (fett)

13. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a \text{ [mg / L]} \cdot (c \text{ [mL]} / b \text{ [g]}) \cdot d \cdot 100 / e$$

14. Resultatangabe

mg Cr/kg TS: 1 Dezimalstelle

15. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex, Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Cr-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Cr-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist
- einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden.

Die D₂ Lampe kompensiert die Untergrundstörungen und die Zugabe von Na₂SO₄ beseitigt Störungen von Eisen. Die Zugabe von Na₂SO₄ und die Untergrundkompensation sind unerlässlich, um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten.

Es ist von Vorteil:

- nach der Messung von 10 Messlösungen, Auto-Null durch Messung der Blindlösung zu kontrollieren.
- mehrere Messungen pro Messlösung durchzuführen und den Mittelwert als Resultat anzunehmen.
- am Ende der Messung, alle Kalibrierlösungen zu überprüfen.

Cu-Bestimmung mit F-AAS im Salpetersäure-Extrakt

16. Prinzip

Der Kupfergehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie gemessen.

17. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometer, Acetylen und Druckluft, spezifische Kupfer-Hohlkathodenlampe
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen

Reagenzien

- (A) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit $\leq 1\mu\text{S/cm}$, ISO Grade 2).
- (B) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) Standardlösungen:
 - (4a) Kupfer-Stammlösung: 1.000 g Cu/ml, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt.
 - (4b) Kupfer-Standardlösung (100 mg Cu/l):
10 ml Kupfer-Stammlösung (4a) in einen 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- (5) Kalibrierlösungen:
 - 0 mg Cu/l: 2 M Salpetersäure (3).
 - 0.25 mg Cu/l: 0.25 ml Kupfer-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 0.50 mg Cu/l: 0.50 ml Kupfer-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 1.00 mg Cu/l: 1.00 ml Kupfer-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 3.00 mg Cu/l: 3.00 ml Kupfer-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 6.00 mg Cu/l: 6.00 ml Kupfer-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 9.00 mg Cu/l: 9.00 ml Kupfer-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

Das Spektrometer (A) nach den Vorschriften des Herstellers für die Kupfermessung einstellen und optimieren. Die Flamme 20 Minuten brennen lassen, damit die Messstabilität erreicht wird. Durch Messung der Kalibrierlösung 0 mg Cu/l, Auto-Null des Gerätes festlegen. Die Kalibrierlösungen und die Messlösungen nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der

Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung mit 2 M Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- **Einstellungen:**
Wellenlänge: 324.8 nm
Spaltbreite: 0.7 nm
Flamme: Druckluft/Acetylen (oxydierend, mager und blau)

18. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a \text{ [mg / L]} \cdot (c \text{ [mL]} / b \text{ [g]}) \cdot d \cdot 100 / e$$

19. Resultatangabe

mg Cu/kg TS: 1 Dezimalstelle

20. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex, Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Cu-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Cu-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist,
- einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden.

Es ist von Vorteil:

- nach der Messung von 10 Messlösungen, Auto-Null durch Messung der Kalibrierlösung 0 mg Cu/l zu kontrollieren
- mehrere Messungen pro Messlösung durchzuführen und den Mittelwert als Resultat anzunehmen
- am Ende der Messung, alle Kalibrierlösungen zu überprüfen

Bestimmung von Hg im Salpetersäure-Extrakt (1:10) mit Kaltdampf-Fluoreszenzspektrometrie

21. Prinzip

Der Gehalt von Quecksilber (Hg) in Feinerdeproben, die mittels Salpetersäure extrahiert wurden (Referenzmethode HNO₃-Ex), wird mittels Kaltdampf-Fluoreszenzspektrometrie nach Verdünnung von 1:10 bestimmt.

Nach Aufschluss der organischen Quecksilberverbindungen im Bodenextrakt wird das Quecksilber mittels Zinnchlorid zu elementarem, gasförmigen Quecksilber reduziert. Dieses wird in einem Flüssig-Gas-Abscheider von der Flüssigprobe abgetrennt, getrocknet und mittels Fluoreszenz bei 253.7 nm gemessen.

22. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Kaltdampf-Atomfluoreszenzanalysator, zum Beispiel das Gerät Mercur von Jena Analytics.
- (B) Verdünnungsapparat mit Spritzensatz, erforderliche Präzision < 2%.
- (C) Diverse Pipetten, Messkolben, Reagenzgläser.
- (D) 1000 mL PP-Geräte-Vorratsflasche für Säure, bzw. Reduziermittel.
- (E) 2 L PP-Geräte-Vorratsflasche für Probengeber-Spüllösung.
- (F) Glasröhrchen passend für Probengeber. werden in der Regel ohne Vorbehandlung verwendet und nach Gebrauch entsorgt. Es wird empfohlen, die Röhrchen bei Chargen- bzw. Herstellerwechsel auf Quecksilberkontamination zu überprüfen.

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit ≤ 55 nS/cm).
- (2) Konzentrierte Salpetersäure mit einem spezifizierten Hg-Gehalt unterhalb 1 µg/kg (HNO₃ 65%, M = 63.01 g/mol).
- (3) Stammlösung für Hg, 10 mg Hg/L, fertig zum Gebrauch mit zertifiziertem Hg-Gehalt.
- (4) Kontrolllösung für Hg mit zertifiziertem Hg-Gehalt.
- (5) Salzsäure, rauchend, mit einem spezifizierten Hg-Gehalt unterhalb 1 µg/kg (HCl 37%, M = 36.5 g/mol).
- (6) Bromid-Bromatlösung für 1000 mL „Stabilisierungsreagenz“, c(Br₂) = 0.05 M, Titrisol, nach Anleitung hergestellt. Lösung monatlich frisch herstellen.
- (7) Hydroxylaminhydrochlorid mit niedrigem Quecksilbergehalt (Hg < 0.000001%) (NH₂OH.HCl, M = 69.49 g/mol).
- (8) Zinn(II)-chlorid-Dihydrat mit niedrigem Quecksilbergehalt (Hg < 0.000001%) (SnCl₂·2H₂O, M = 225.63 g/mol).
- (9) Hydroxylaminhydrochloridlösung:
In einen 25 mL Glaskolben (C) werden 3.0 g Hydroxylaminhydrochlorid (7) gegeben und mit H₂O (1) bis zur Marke auffüllen. Lösung wöchentlich frisch herstellen.
- (10) Blindlösung für Kalibration (c(HNO₃) = 0.2 mol/L):
Ca. 200 mL deionisiertes Wasser (1) in einen 1000 mL Messkolben (C) vorlegen, 13.85 mL HNO₃, 65% (2) mit Pipette (C) zugeben und bis zur Marke auffüllen. Lösung wöchentlich frisch herstellen.

- (11) Verdünnungslösung zur Herstellung der Kalibrationslösungen ($c(\text{HNO}_3) = 0.2 \text{ mol/L}$, versetzt mit Bromid-Bromatlösung und Hydroxylaminhydrochloridlösung zur Matrixanpassung).
Ca. 200 mL deionisiertes Wasser (1) in einen 1000 mL Messkolben (C) vorlegen, 13.85 mL HNO_3 , 65% (2), 50 mL HCl , 37% (5), 18 mL Bromid-Bromatlösung (6) und 5 mL Hydroxylaminhydrochloridlösung (9) mit Pipette (C) zugeben und bis zur Marke auffüllen. Lösung wöchentlich frisch herstellen.

- (12) Mutterlösung für Kalibrationslösungen (Konzentration: $100 \mu\text{g Hg/L}$):
Sie wird wie in der folgenden Tabelle beschrieben hergestellt. Sie kann einen Monat aufbewahrt werden.

Lösung	Volumen (mL)
Hg-Stammlösung (3)	0.25
Blindlösung (10)	23
Salzsäure, 37% (5)	1.25
BrCl (6)	0.5

- (13) Kalibrationslösungen:

Es werden 6 Kalibrationslösungen hergestellt. Die Herstellung wird in der folgenden Tabelle beschrieben. Die Lösungen müssen täglich frisch hergestellt werden.

Kalibrations-Lösung	Konzentration ($\mu\text{g Hg/L}$)	Verdünnungslösung (11) (mL)	Hg-Lösung	Volumen (μL)
1	0.04	24.750	Kalibrationslösung 6	250
2	0.1	19.0	Kalibrationslösung 5	1000
3	0.5	24.875	Mutterlösung (12)	125
4	1	24.750	Mutterlösung (12)	250
5	2	24.5	Mutterlösung (12)	500
6	4	24.0	Mutterlösung (12)	1000

- (14) Reduktionslösung Zinnchlorid (5 % SnCl_2 in 3.6 % HCl (w/v)):

50g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) mit Messzylinder (C) in 100 mL HCl , 37% (5), in PP-Reduzierungsmittelvorratsflasche (D) auflösen. Erst wenn die Lösung klar ist auf 1 L mit H_2O (1) auffüllen. Wenn für die ganze Messserie die gleiche Lösung benutzt wird, reicht eine Markierung bei 1 L auf der Vorratsflasche aus. Lösung täglich frisch herstellen.

- (15) Säurelösung HCl (1.8 % HCl (w/v)):

Ca. 200 mL H_2O (1) in PP-Säurevorratsflasche (D) vorlegen, 50 mL HCl , 37% (5), mit Messzylinder (C) zugeben und mit H_2O (1) auf 1 L auffüllen. Wenn für die ganze Messserie die gleiche Lösung benutzt wird, reicht eine Markierung bei 1 L auf der Vorratsflasche aus. Lösung täglich frisch herstellen.

- (16) Spüllösung für Probengeber:

Ca 1 L H_2O (1) in PP-Vorratsflasche für Spüllösung (E) vorlegen, 60 mL HCl , 37% (5), zugeben und mit H_2O (1) auf 2 L auffüllen. Wenn für eine Messserie die gleiche Lösung benutzt wird, dann muss das Endvolumen dieser Lösung nicht exakt stimmen; eine Markierung bei 2 L auf der Vorratsflasche reicht aus. Lösung wöchentlich frisch herstellen.

- (17) Konditionierungslösung $3 \mu\text{g Hg/L}$:

15 mL der Hg-Mutterlösung (12) zu 500 mL H_2O (1) geben.

- Anmerkung: Sie dient dem Einlauf des Gerätes. Die genaue Konzentration ist nicht wichtig und die Lösung kann so lange verwendet werden, bis dass sie aufgebraucht ist. Die Hg-Konzentration muss aus diesem Grund im gut messbaren Bereich sein ($0.5 - 4 \mu\text{g/L}$), darf aber nicht höher sein, um das Gerät nicht zu kontaminieren.

- (18) BrCl Reinigungslösung:

2 mL Stabilisierungsreagenz Bromid/Bromat (6) mit 85 mL H_2O (1) und 15 mL HCl 37% (5) mischen. Vor jedem Gebrauch frisch ansetzen.

- (19) L(+)-Ascorbinsäure reinst ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Vitamin C, $M = 176.13 \text{ g/mol}$).

- (20) Ascorbinsäurereinigungslösung:

10 g Ascorbinsäure (19) in 100 mL H_2O (1) lösen. Diese Lösung wöchentlich frisch zubereiten.

- (21) Entschäumer, wie zum Beispiel Oktanol, Silikonentschäumer oder Dow-Corning DB1110A.

Arbeitsvorschrift

Alle Gefässe, die für die Hg-Analytik gebraucht werden (Säureflasche, Reduziermittelflasche, Spüllösungsflaschen, Blindwertflaschen, etc) sind ausschliesslich für diesen Gebrauch bestimmt und müssen im Normalfall nicht gereinigt werden. Sollte eine Reinigung nötig sein, werden die Flaschen mit der BrCl-Reinigungslösung (18) gefüllt und während 24 h stehen gelassen. Anschliessend werden die Flaschen mit der Ascorbinsäurereinigungslösung (20) ausgespült, um das schädliche Brom zu Bromid zu reduzieren. Vor Gebrauch mit H₂O (1) ausspülen.

Die Probenextrakte werden direkt in die Probengeberröhrchen (F) verdünnt (B) (900 µL Extrakt und 7'440 µL deionisiertes Wasser (1)). In jedes Probengeberröhrchen werden 450 µL HCl, 37% (5) und 160 µL Bromid/Bromat-Stabilisierungsreagenz (6) gegeben (unbedingt in der Kapelle arbeiten!). Proben zur Mischung schütteln. In den Blindwertproben muss jetzt eine gelbe Farbe erkennbar sein; in den Extrakten ist die Gelbfärbung aufgrund der Eigenfarbe oft schwer erkennbar. Die Proben werden mindestens 30 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Durch die Zugabe des Bromid/Bromat Stabilisierungsreagenz werden die Hg(II)-Aquoionen in den Proben stabilisiert und diese sind während 1 Woche haltbar. Unmittelbar vor der Messung werden 50 µL Hydroxylaminhydrochloridlösung (9) zugegeben und die Proben erneut geschüttelt. Jetzt sollte in den Blindwertproben keine Gelbfärbung mehr erkennbar sein, andernfalls nochmals Hydroxylaminhydrochloridlösung (9) zugeben. Die Proben können nun in den Probengeber gestellt und gemessen werden.

• Anmerkungen:

- Organische Quecksilberverbindungen werden durch die Kaltdampf-Fluoreszenzspektroskopie nicht erfasst. Sie müssen zuerst in zweiwertige Quecksilberionen umgewandelt werden.
- Höhere Dosen von Hydroxylaminhydrochlorid als angegeben können zur Anwesenheit von gelöstem Stickstoff in den Proben führen. Dieses Gas kann die Signale der entstehenden Fluoreszenz unterdrücken und zu kleine Werte erzeugen.

Die Quecksilberlampe vom Atomfluoreszenzanalysator (A) wird während der vom Hersteller angegebenen Dauer einlaufen gelassen. Vor Messbeginn wird eine Systemspülung vorgenommen, indem der Probenansaugschlauch in ein Probengefäss mit Reduktionsmittel (14) getaucht und die Systemspülung gestartet wird. Die ersten 15 s dienen der Reinigung der Schläuche: das Reduktionsmittel gelangt nicht bis in den Reaktor, sondern wird in den Abfall befördert. Während den nächsten 15 s wird es in den Reaktor geschaltet. Nach Ablauf der Reduktionsmittel-Spülzeit folgt eine Einwirkzeit von 50 s. Während dieser Zeit stehen Probenschlauch, Reaktor und Gas-Flüssig-Separator unter der Einwirkung von Reduktionsmittellösung. Anschliessend wird der Probenansaugschlauch in Säure (15) gesteckt. Es folgt die Säurespülung (30 s). Während der ersten Hälfte der Spülzeit wird die Säure in den Abfall gepumpt, während der zweiten Hälfte in den Reaktor.

Die unten stehenden Einstellungen sind als Hinweis zu verstehen. Sie wurden für ein Kaltdampf-Fluoreszenzspektrometer, ausgerüstet als Einstrahlgerät mit Hg-Niedrigdrucklampe und Photomultiplier gemessen.

Betriebsart	ohne Anreicherung des Quecksilbers auf Goldkollektoren FBR-Verfahren (fast baseline return). Der Argon-Gasstrom fliesst mit 5 L/h durch die Küvette und bewirkt, dass die Küvette schnell freigespült wird und damit das Signal schnell auf die Basislinie zurückkehrt.
Detektorspannung	419 V
Linie	253.7 nm
Statistik	2 Leerzyklen 3 Messzyklen
Integrationsart	Peakhöhe
Integrationszeit	27 s
Reaktionszeit	6 s (Zeit, während der Proben zum Reaktor gepumpt wird)
AZ-Wartezeit	5 s (Zeit unmittelbar vor der Streulichtmessung)
Kalibration	lineare Bezugskurve

Zuerst wird die Konditionierungslösung (17) 10 x gemessen. Dann wird das Gerät (A) mit Blindwertlösung (10) und den Kalibrationslösungen (13) kalibriert. Anschliessend werden die Kontrolllösungen (4) und die verdünnten Probelösungen gemessen.

23. Berechnung

Der Hg-Gehalt in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Quecksilberkonzentration in $\mu\text{g Hg/L}$
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g (10 g gemäss HNO₃-Ex)
- c = Volumen der zugegebenen Salpetersäure für die Extraktion in mL (100 mL gemäss HNO₃-Ex)
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Hg / kg TS Feinerde} = a [\mu\text{g / L}] / 1000 [\text{mL/L}] \cdot (c [\text{mL}] / b [\text{g}]) \cdot d \cdot 100 [\text{cg/g}] / e [\text{cg/g}]$$

24. Resultatangabe

Die Angabe der Anzahl Dezimalstellen ist abhängig von der Konzentration in der Bodenprobe.

- Konzentration < 1 mg / kg Trockensubstanz: 3 Dezimalstellen
- Konzentration > 1 mg / kg Trockensubstanz: 2 Dezimalstellen

25. Bemerkungen

- Die Messung einer Extraktions-Blindlösung, welche die gleiche Behandlung gemäss Referenzmethode HNO₃-EX wie die Böden erfahren hat, hilft, Kontaminationsprobleme zu erkennen. Weiterhin wird empfohlen, eine Bodenprobe mit bekanntem oder sogar zertifiziertem Gehalt mitaufzuarbeiten. Auf diese Art und Weise können Fehler, Unregelmässigkeiten usw. beim Aufschluss erkannt werden. Der Extraktionsblindwert muss signifikant unter der Mindestbestimmungsgrenze liegen.
- Während der Messung sind in regelmässigen Abständen Qualitätskontrollen durchzuführen
 - durch die Messung einer von dem Kalibrationslösung unabhängigen Multielement-Standardlösung;
 - durch die Messung einer Referenzprobe mit bekanntem Gehalt und ähnlicher Matrix wie die zu messenden Proben.
- Es wird empfohlen, jede Messserie mit einer letzten Qualitätskontrolle zu beenden: durch die Messung einer Blindlösung (10), sowie einer oder mehreren Kalibrationslösungen (13). So können allfällige Hg-Verschleppungen im Gerät sowie Abweichungen in der Empfindlichkeit erkannt werden.
- Stark schäumende Proben können Probleme bei der Messung verursachen. In dem Fall müssen einige Tropfen Entschäumer (21) zugegeben werden oder die Proben stärker verdünnt werden falls es die Konzentration erlaubt.
- Quecksilber und die meisten seiner Verbindungen sind toxisch. Entsprechend soll die Mutterlösung für die Kalibration (12) fachgerecht entsorgt werden.
- Die Einzelement Lösung, Hg 10 mg Hg/L, Merck, Bestellnummer 1.08623.0100, zeigte sich bei uns ungünstig für die Kalibration aus. Mit ihr werden Standards von anderen Firmen sowie die ISE-Ringversuchproben rund 20% zu hoch bestimmt. Gut funktioniert bei uns die ICP-Mehrelementstandardlösung XI für die Klärschlammuntersuchung (7 Elemente in verdünnter Salpetersäure) von Merck, Bestellnummer 1.09491.0100. Der Hg-Gehalt dieser Lösung beträgt 8 mg/L.

26. Validierung

Die Validierung wurde mit dem Kaltdampf-Atomfluoreszenzanalysator Mercur der Firma Jena ausgeführt.

Es wurden Proben aus dem Programm NABO (www.nabo.admin.ch) und Ringversuchproben aus dem Programm ISE von WEPAL (<http://www.wepal.nl/wepal/wepal.html>) für die Validierung benützt. Die Messungen wurden in einem Zeitraum von etwa 4 Jahren durchgeführt.

Background Equivalent Concentration (BEC), Nachweisgrenze (NG) und Bestimmungsgrenze (BG)

Der BEC-Wert wurde für jede Messserie einzeln bestimmt. Angegeben werden der Median und MAD-Wert der BEC-Werte aus 25 Messserien. Die Detektionsgrenzen wurden anhand der Leerwertmethode (Schnellschätzung) nach DIN 32645 bestimmt. Sie wurden jeweils für jede Messserie, die in einem Zeitraum von 4 Monaten gemacht worden sind, bestimmt. Die NG ist das 3-fache der Standardabweichung von jeweils 6 Leerwertmessungen (jeweils über Messserie verteilt gemessen), die BG das 6-fache. Die Umrechnung in ($\mu\text{g/kg TS}$) erfolgt wie oben beschrieben (Einwaage: 10 g, Volumen: 100 mL und Trockenmasse: 100%). Die Tabelle 1 gibt die statistischen Kennzahlen aus 25 Messserien.

Für die Hg-Bestimmung nach VBBo muss die Bestimmungsgrenze $\leq 10 \mu\text{g/kg TS}$ sein.

	Median	MAD	Mittelwert	Std. Dev.	n
BEC ($\mu\text{g/L}$)	0.016	0.0029	0.018	0.0097	25
NG ($\mu\text{g/kg TS}$)	1.56	0.78	1.65	1.04	25
BG ($\mu\text{g/kg TS}$)	3.11	1.56	3.29	2.09	25

Anhand eines t-Tests konnte mit einer statistischen Sicherheit von 95% gezeigt werden, dass sich NG und BG der Messung und des ganzen Aufarbeitsverfahrens nicht voneinander unterscheiden (Parameter des Tests: Anzahl Freiheitsgrade $\nu = 127$, T-Test-Zahl = 0.62. Werte aus Tabelle $t_{127}(95\%) = 1.978$).

Präzision und Reproduzierbarkeit der Methode

Die Präzision wird definiert als die relative Standardabweichung von 3 Messungen mit je 3 Wiederholungen einer gleichen Lösung innerhalb einer Messserie. Angegeben werden in der folgenden Tabelle der Median- und MAD-Wert der Messpräzision aus 27 Serien. Innerhalb einer Messserie (80-90 Proben) wurde jeweils eine positive Drift von knapp 5% aufgrund von Memory Effekten beobachtet.

Kalibrationsbereich	Messpräzision	n
Unteres Drittel	(6.5 $\pm$ 4.4)%	27
Mittleres Drittel	(3.1 $\pm$ 1.1)%	27

Die Reproduzierbarkeit wird anhand von echten Wiederholungen (Extraktion der Proben, Verdünnung, Standardherstellung und Messung an verschiedenen Tagen) berechnet. Verwendet wurden unterschiedliche Böden aus dem Programm NABO. Diese wurden in 29, beziehungsweise 31 unabhängigen Messserien gemessen. Die Reproduzierbarkeit stellt die Standardabweichung aller Messungen in diesen Serien dar. Angegeben ist die mittlere relative Standardabweichung des Mittelwertes von 29 - 31 Wiederholproben.

Kalibrationsbereich	Reproduzierbarkeit	Anzahl Wiederholungen
Unteres Drittel	11.2 %	31
Mittleres Drittel	8.7 %	29
Oberes Drittel	10.7 %	29

Charakteristische Konzentration

Die charakteristische Konzentration ist diejenige Konzentration, die nötig ist, um 1% der möglichen Gesamtintensität zu erhalten. Sie ist geräteabhängig und hängt von der Detektorspannung, Reaktionszeit, Pumpgeschwindigkeit und der Verfahrensempfindlichkeit ab. Die charakteristische Konzentration beträgt $0.0263 \text{ (mg/L/1\%Intensität)} \pm 7.1\%$ (Mittelwert und relative Standardabweichung aus 33 Messserien, die an verschiedenen Tagen gemessen worden sind). Die Empfindlichkeit des Gerätes schwankt also recht wenig zwischen den einzelnen Tagen sowie über eine längere Messdauer.

Wiederfindung und Richtigkeit

Die Wiederfindung wurde durch 2-faches Aufstocken von Bodenextrakten mit bekannter Hg-Konzentration bestimmt. Für diese Messungen wurden Ringversuchsproben aus dem Programm ISE verwendet. In der folgenden Tabelle sind der Median- und MAD-Wert angegeben. Hier wird Wiederfindung definiert als das Verhältnis der gemessenen Quecksilberzugabe mit der effektiven Zugabe.

Kalibrationsbereich	Wiederfindung (%)	Anzahl
Unteres Drittel	$(99.8 \pm 3.8)\%$	11
Oberes Drittel	$(101.1 \pm 0.9)\%$	3

Durch Messen von Ringversuchsproben konnte gezeigt werden, dass kein systematischer Fehler vorliegt und die Streuung im erwarteten Rahmen liegt. Alle Probenresultate, die zur Verfügung standen, liegen im unteren Kalibrationsbereich. Im mittleren und oberen Kalibrationsbereich liegen nicht genügend Daten für eine zuverlässige Aussage vor. Die Wiederfindung, definiert als Verhältnis zwischen gemessenem Wert und dem Referenzwert, wurde für jede einzelne ISE-Ringversuchsprobe aus den Jahren 2009 bis 2011 bestimmt. Der Mittelwert $100.4\% \pm 9.9\%$ ($N = 82$). Der Median beträgt 101%, der Z-score -0.04 ± 0.95 . Eine Streuung von 1 beim Z-score entspricht einer Standardabweichung und entspricht dem Erwartungswert.

27. Literatur

DIN 32645: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriff, Verfahren, Auswertung. Deutsche Norm, Mai 1994. Erhältlich bei der Schweiz. Normen-Vereinigung (SNV), Bürglistrasse 29, 8400 Winterthur, Tel: 052 224 54 54, info@snv.ch, <http://www.snv.ch>.

Mo-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt (1:10)

28. Prinzip

Der Molybdängehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie mit Untergrundkompensation gemessen.

29. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer mit Untergrundkompensation (z. B. Zeeman-Effekt oder Deuteriumlampe), Argon, Gasmischung Argon mit 1 % Freon (CHF₃), spezifische Molybdän-Hohlkathodenlampe, pyrokohlenstoffbeschichtete Graphitrohre.
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit ≤ 55 nS/cm)
- (2) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) 5 % Salpetersäure:
55 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (5) Matrixmodifier-Lösung (1 M Ammoniak-Lösung):
5 ml Ammoniak-Lösung 25% zu ca. 70 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 100 ml auffüllen.
- (6) Standardlösungen:
 - (6a) Molybdän-Stammlösung: 1.000 g Mo/L, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt.
 - (6b) Molybdän-Standardlösung (10 mg Mo/L):
1 ml Molybdän-Stammlösung (6a) in 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- (7) Kalibrierlösungen:
 - 0 µg Mo/L: 2 M Salpetersäure (3).
 - 15 µg Mo/L: 0.1 ml Molybdän-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 30 µg Mo/L: 0.3 ml Molybdän-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 50 µg Mo/L: 0.3 ml Molybdän-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

Vorgängig werden alle für diese Bestimmung verwendeten Glaswaren mit 5 % HNO₃ (4) gereinigt und mit H₂O (1) gespült, um Kontaminationen auszuschliessen.

Den Autosampler auf das Einspritzvolumen von 10 µl Messlösung und 10 µl Matrixmodifizier (5) programmieren. Kalibrier- und Messlösungen (Bodenextrakte) unter dem Einsatz eines spezifischen Temperaturprogrammes für die Mo-Bestimmung nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung mit 2 M Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- *Einstellungen:* Wellenlänge: 313.3 nm
Spaltbreite: 0.5 nm
- *AAS-abhängige Parameter:* Veraschungstemperatur: 1700 °C (Argon/Freon-Gasfluss: 300 ml/min)
Atomisierungstemperatur: 2800 °C (Argongasfluss: 0 ml/min)

30. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a [\text{mg / L}] \cdot (c [\text{mL}] / b [\text{g}]) \cdot d \cdot 100 / e$$

31. Resultatangabe

mg Mo/kg TS: eine Dezimalstelle

32. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex, Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Mo-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Mo-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist
- einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden

Die Temperatur und Zeitdauer der verschiedenen Schritte des Temperaturprogrammes müssen dem Gerät, den Messlösungen und dem Alter des Graphitrohrofens angepasst werden. Das Temperaturprogramm setzt sich aus der Trocknung, der Veraschung, der Atomisierung der eingespritzten Lösung und dem Ausbrennen des Graphitrohres mit der maximalen Ofentemperatur zusammen.

Die Zugabe von Matrixmodifizier erhöht die Reproduzierbarkeit der Messung. Der Zeeman-Effekt oder die Deuteriumlampe kompensieren die Untergrundstörungen. Die Zugabe von Matrixmodifizier und die Untergrundkompensation sind unerlässlich, um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten. Molybdän kann durch Karbidbildung einen starken Memory-Effekt aufweisen, der durch die Zugabe von Freon während der Veraschung neutralisiert werden kann. Selbst pyrokohlenstoffbeschichtete Graphitrohre können in ihrer Qualität erheblich variieren, was sich in unterschiedlicher Empfindlichkeit und Lebensdauer niederschlägt.

Ni-Bestimmung mit F-AAS im Salpetersäure-Extrakt (1:10)

33. Prinzip

Der Nickelgehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie mit Untergrundkompensation gemessen.

34. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometer mit D₂-Lampe (Untergrund Kompensation), Acetylen und Druckluft, Spezifische Nickel Hohlkathodenlampe.
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit $\leq 1\mu\text{S/cm}$, ISO Grade 2)
- (2) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1,C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) Standardlösungen:
 - (4a) Nickel-Stammlösung: 1.000 g Ni/l, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt.
 - (4b) Nickel-Standardlösung (100 mg Ni/l):
10 ml Nickel-Stammlösung (4a) in einen 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- (5) Kalibrierlösungen:
 - 0 mg Ni/l: 2 M Salpetersäure (3).
 - 0.50 mg Ni/l: 0.50 ml Nickel-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 1.00 mg Ni/l: 1.00 ml Nickel-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 2.00 mg Ni/l: 2.00 ml Nickel-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 3.00 mg Ni/l: 3.00 ml Nickel-Standardlösung (5b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 4.00 mg Ni/l: 4.00 ml Nickel-Standardlösung (5b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 6.00 mg Ni/l: 6.00 ml Nickel-Standardlösung (5b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

Das Spektrometer (A) nach den Vorschriften des Herstellers für die Nickelmessung einstellen und optimieren. Die Flamme 20 Minuten brennen lassen, damit die Messstabilität erreicht wird. Durch Messung der Kalibrierlösung

0 mg Ni/l, Auto-Null des Gerätes festlegen. Die Kalibrierlösungen und die Messlösungen nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung mit 2 M Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- *Einstellungen: Wellenlänge: 232 nm*
- *Spaltbreite: 0.2 nm*
Flamme: Druckluft/Acetylen (oxydierend, mager und blau)

35. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a [\text{mg / L}] \cdot (c [\text{mL}] / b [\text{g}]) \cdot d \cdot 100 / e$$

36. Resultatangabe

mg Ni/kg TS: 1 Dezimalstelle

37. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex, Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Ni-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Ni-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist,
- einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden.

Die D₂ Lampe kompensiert die Untergrundstörungen. Dies ist unerlässlich, um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten.

Es ist von Vorteil:

- nach der Messung von 10 Messlösungen, Auto-Null durch Messung der Kalibrierlösung 0 mg Ni/l zu kontrollieren.
- mehrere Messungen pro Messlösung durchzuführen und den Mittelwert als Resultat anzunehmen.
- am Ende der Messung, alle Kalibrierlösungen zu überprüfen.

Pb-Bestimmung mit GF-AAS im Salpetersäure-Extrakt (1:10)

38. Prinzip

Der Bleigehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie mit Untergrundkompensation gemessen.

39. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Graphitrohrfurnen-Atomabsorptionsspektrometer mit Untergrundkompensation (Zeeman Effekt oder Deuteriumlampe), Argon, spezifische Blei EDL-Lampe, bzw. spezifische Blei Hohlkathodenlampe, Pyrokohlenstoffbeschichtete Graphitrohre mit L'vov Plattform.
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen
- (D) Magnetrührer
- (E) Präzisionswaage (0.001 g)

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit $\leq 1\mu\text{S/cm}$, ISO Grade 2)
- (2) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) 5 % Salpetersäure:
55 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (5) Matrixmodifizier-Lösung:
0.50 g Ammoniumdihydrogenphosphat suprapur ((NH₄)H₂PO₄, M = 115.03 g/mol) und 0.15 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat suprapur (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, M = 256.41 g/mol) in ein Becherglas einwiegen (C, E), ca. 25 ml H₂O (1) zugeben und rühren (D). Sobald sich die Salze aufgelöst haben, die Lösung mit H₂O (1) quantitativ in einen 50 ml Messkolben (C) spülen und mit H₂O (1) bis zur Marke auffüllen.
- (6) Standardlösungen:
 - (6a) Blei-Stammlösung: 1.000 g/L, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt.
 - (6b) Blei-Standardlösung (10 mg Pb/L):
1 ml Blei-Stammlösung (6a) in einen 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

(7) Kalibrierlösungen:

- 0 µg Pb/L: 2 M Salpetersäure (3).
- 10 µg Pb/L: 0.1 ml Blei-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- 20 µg Pb/L: 0.2 ml Blei-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- 30 µg Pb/L: 0.3 ml Blei-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- 50 µg Pb/L: 0.5 ml Blei-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- 70 µg Pb/L: 0.7 ml Blei-Standardlösung (6b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

Alle für diese Bestimmung verwendeten Glaswaren werden mit 5 % HNO₃ (4) gereinigt und mit H₂O (1) gespült, um Kontaminationen auszuschliessen.

Den Autosampler auf das Einspritzvolumen von 20 µl Messlösung und 20 µl Matrixmodifizier (5) programmieren. Kalibrier- und Messlösungen (Bodenextrakte) unter dem Einsatz eines spezifischen Temperaturprogrammes für die Pb-Bestimmung nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung mit 2 M Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- *Einstellungen:* Wellenlänge: 283.3 nm
- *Spaltbreite:* 0.7 nm
- *AAS-abhängige Parameter:* Veraschungstemperatur: 800 °C (Argongasfluss: 300 ml/min)
Atomisierungstemperatur: 2000 °C (Argongasfluss: 0 ml/min)

40. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a [\text{mg / L}] \cdot (c [\text{mL}] / b [\text{g}]) \cdot d \cdot 100 / e$$

41. Resultatangabe

mg Pb/kg TS: eine Dezimalstelle

42. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex, Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Pb-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Pb-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist,
- einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden.

Die Zugabe von Matrixmodifizier verhindert die Verflüchtigung des Bleis während der Veraschung. Der Zeeman Effekt oder die D₂ Lampe kompensieren die Untergrundstörungen. Die Zugabe von Matrixmodifizier und die Untergrundkompensation sind unerlässlich, um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten.

Die Temperatur und Zeitdauer der verschiedenen Schritte des Temperaturprogrammes müssen dem Gerät, den Probelösungen und dem Alter des Graphitrohrofens angepasst werden. Das

Temperaturprogramm setzt sich aus der Trocknung, der Veraschung, der Atomisierung der eingespritzten Lösung und dem Ausbrennen des Graphitrohres mit der maximalen Ofentemperatur zusammen.

Zn-Bestimmung mit F-AAS im Salpetersäure-Extrakt (1:10)

43. Prinzip

Der Zinkgehalt im Salpetersäure-Extrakt (Methode HNO₃-Ex) wird nach entsprechender Verdünnung mittels Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie gemessen.

44. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometer, Acetylen und Druckluft, spezifische Zink Hohlkathodenlampe
- (B) Diluter mit Spritzensatz
- (C) Diverse Messkolben, Bechergläser und Probefläschchen

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit $\leq 1\mu\text{S/cm}$, ISO Grade 2)
- (2) Salpetersäure p.a. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (3) 2 M Salpetersäure:
138.5 ml Salpetersäure (2) zu ca. 700 ml H₂O (1, C) geben und die Lösung mit H₂O (1) bis zur Marke von 1000 ml auffüllen.
- (4) Standardlösungen:
 - (4a) Zink-Stammlösung: 1.000 g Zn/l, gebrauchsfertig mit zertifiziertem Gehalt
 - (4b) Zink-Standardlösung (100 mg Zn/l):
10 ml Zink-Stammlösung (4a) in einen 100 ml Messkolben (C) pipettieren und mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
- (5) Kalibrierlösungen:
 - 0 mg Zn/l: 2 M Salpetersäure (3).
 - 0.40 mg Zn/l: 0.40 ml Zink-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 0.80 mg Zn/l: 0.80 ml Zink-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 2.00 mg Zn/l: 2.00 ml Zink-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 4.00 mg Zn/l: 4.00 ml Zink-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.
 - 6.00 mg Zn/l: 6.00 ml Zink-Standardlösung (4b) mit 2 M Salpetersäure (3) auf 100 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

Das Spektrometer (A) nach den Vorschriften des Herstellers für die Zinkmessung einstellen und optimieren. Die Flamme 20 Minuten brennen lassen, damit die Messstabilität erreicht wird. Durch Messung der Kalibrierlösung

0 mg Zn/l, Auto-Null des Gerätes festlegen. Die Kalibrierlösungen und die Messlösungen nacheinander messen. Sollte die Konzentration einer Messlösung ausserhalb der Kalibrationskurve liegen, muss die Messlösung mit 2 M Salpetersäure (3) entsprechend verdünnt und nochmals gemessen werden.

- *Einstellungen:* *Wellenlänge:* 213.9 nm
- *Spaltbreite:* 0.7 nm
- *Flamme:* Druckluft/Acetylen (oxydierend, mager und blau)

45. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a [\text{mg / L}] \cdot (c [\text{mL}] / b [\text{g}]) \cdot d \cdot 100 / e$$

46. Resultatangabe

mg Zn/kg TS: 1 Dezimalstelle

47. Bemerkungen

Durch Messung einer Blindlösung, welche gleich behandelt wurde wie die Bodenproben (Methode HNO₃-Ex,

Bemerkungen) sind Kontaminationen zu erkennen.

Eine Überprüfung der Messwerte sollte durch die zusätzliche Messung

- einer Zn-Kalibrierlösung, welche unabhängig von der Zn-Stammlösung der Kalibration hergestellt worden ist,
- einer Referenzprobe mit ähnlicher Matrix wie die Messproben, periodisch durchgeführt werden.

Es ist von Vorteil:

- nach der Messung von 10 Messlösungen, Auto-Null durch Messung der Kalibrierlösung 0 mg Zn/l zu kontrollieren.
- mehrere Messungen pro Messlösung durchzuführen und den Mittelwert als Resultat anzunehmen.
- am Ende der Messung, alle Kalibrierlösungen zu überprüfen.

Bestimmung von 20 Elementen mit ICP-OES im Salpetersäureextrakt (1:10)

48. Prinzip

Die Gehalte von 20 Elementen (Al, As, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, V und Zn) im Salpetersäureextrakt von Feinerdeproben (Referenzmethode HNO₃-Ex) werden mit atomarer Emissionsspektroskopie im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) nach Verdünnung von 1:10 bestimmt.

49. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Atomares Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
- (B) Verdünnungsapparat mit Spritzensatz, erforderliche Präzision < 2 %
- (C) Diverse Pipetten, Messkolben, Reagenzgläser

Reagenzien

- (1) Konzentrierte Salpetersäure der Qualität suprapur oder reiner. (HNO₃ 65 %, M = 63.01 g/mol)
- (2) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit ≤ 55 nS/cm)
- (3) Stammlösungen der Elemente Aluminium (Al), Arsen (As), Calcium (Ca), Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Nickel (Ni), Phosphor (P), Blei (Pb), Antimon (Sb), Vanadium (V) und Zink (Zn), fertig zum Gebrauch mit zertifizierten Gehalten
 - Anmerkung: Die Standardlösungen sind in Salpetersäure oder Salzsäure herzustellen und nicht in Schwefelsäure, um ein Ausfällen von Bleisulfat in der Kalibrationslösung (5) zu vermeiden.
- (4) Blindlösung für Kalibration (c(HNO₃) = 0.2 mol/L):
Ca. 200 mL deionisiertes Wasser (2) in einen 1000 mL Messkolben (C) vorlegen, 13.85 mL HNO₃ 65% (1) mit Pipette (C) zugeben und bis zur Marke auffüllen.
- (5) Kalibrationslösung:
Sie wird gemäss nachfolgender Tabelle in einem 100 mL Messkolben (C) hergestellt und mit 0.2 M Salpetersäure (4) aufgefüllt.

Element	Konzentration der Stammlösung (3) (mg/L)	Konzentration der Kalibrationslösung (mg/L)	Volumen der Stammlösung (µL)	Endvolumen der Kalibrationslösung (mL)
Al	10'000	200	2000	100
As	1000	2	200	
Ca	10'000	120	1'200	
Cd	1000	1	100	
Co	1000	1	100	
Cr	1000	1	100	
Cu	1000	4	400	
Fe	10'000	150	1'500	
K	10'000	50	500	
Li	1000	1	100	
Mg	10'000	80	800	
Mn	1000	16	1'600	

Element	Konzentration der Stammlösung (3) (mg/L)	Konzentration der Kalibrationslösung (mg/L)	Volumen der Stammlösung (µL)	Endvolumen der Kalibrationslösung (mL)
Mo	1000	1	100	
Na	1000	6	600	
Ni	1000	1	100	
P	1000	10	1000	
Pb	1000	5	500	
Sb	1000	1	100	
V	1000	2	200	
Zn	1000	10	1000	

Die fett markierten Elemente werden von der VBBo vorgeschrieben.

Arbeitsvorschrift

Die Probenextrakte werden 1:10 mit deionisiertem Wasser (2) verdünnt (B).

Nach der vom Hersteller angegebenen Stabilisationszeit wird das ICP-OES (A) eingestellt und optimiert (Justierung der Fackel; Kalibration der Wellenlänge).

Das ICP-OES (A) wird mit der Kalibrations-Blindlösung (4) und der Kalibrationslösung (5) kalibriert. Anschliessend werden die verdünnten Probelösungen gemessen.

- *Anmerkung: Die Konzentrationen in der Messlösung müssen im Kalibrationsbereich liegen. Andernfalls ist eine zusätzliche Verdünnung mit deionisiertem Wasser (2) vorzunehmen.*

Die unten stehenden Einstellungen sind als Hinweis zu verstehen. Sie wurden für ein ICP-OES mit axialem Plasma und Echelle-Polychromator mit simultanem CCD-Detektor verwendet. Sie können je nach Gerätekonfiguration und Hersteller abweichen.

Leistung (kW)	Plasmagasfluss (L Ar/min)	Hilfsgasfluss (L Ar/min)	Zerstäubergasflusses (L Ar/min)	Probelösungsflusses (mL/min)	Integrationszeit (s)	Anzahl Messwiederholungen
1.2	15		1.5	0.9	10	5

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Wellenlängen werden für die Auswertung empfohlen.

Element	Wellenlänge (nm)	Element	Wellenlänge (nm)	Element	Wellenlänge (nm)
Al	396.152	Fe	259.940	Ni	231.604
As	188.980	K	766.491	P	213.618
Ca	318.127	Li	670.783	Pb	220.353
Cd	228.802	Mg	279.078	Sb	217.582
Co	228.615	Mn	257.610	V	292.401
Cr	267.716	Mo	202.032	Zn	206.200
Cu	324.754	Na	589.592		

Es empfiehlt sich, sofern ein simultanes Gerät verwendet wird, mehrere Linien pro Element zu messen. So kann bei allfälligen Interferenzen auf eine andere Wellenlänge ausgewichen werden. In der folgenden Tabelle sind die alternativen Wellenlängen zusammengestellt. In Klammern sind bekannte Interferenzen vermerkt. Neben Interferenzen sind aber auch Empfindlichkeit der Wellenlänge und erhaltene Präzision bei der Messung ausschlaggebend für die Linienwahl.

Element	Wellenlänge (nm)	Element	Wellenlänge (nm)	Element	Wellenlänge (nm)
Al	236.705	Fe	238.204	Ni	216.555 (As)
	256.798		273.955		227.021 (Fe, Mn, Mo, As)
	257.509		248.327		
	308.215		260.709	P	177.434
	394.401	K	769.897		178.222
As	193.696				214.914
	234.984			Pb	182.143
Ca	315.887	Li	Keine alternativ Wellenlänge		
	370.602			Sb	206.834
	616.217				231.146
Cd	214.439 (As)	Mg	279.800		
	226.502 (Fe, Co, Ni)		293.651	V	311.070
Co	258.038	Mn	279.827		311.837
			293.931		
Cr	205.56	Mo	203.846	Zn	334.502 (Cd, Zr, La)
	206.158		204.598 (hoher Untergrund)		202.548
	313.205				213.857
Cu	219.227	Na	566.348		
	327.395		588.955		

Der Untergrund wird mit Hilfe der 2 Punkt-Methode an die Basislinie angepasst.

50. Berechnung

Das Resultat in mg / kg Trockensubstanz Feinerde wird folgendermassen berechnet:

- a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L
- b = Genaue Einwaage der Feinerde für die Extraktion in g
- c = Genaues Volumen der zugegebenen Säure für die Extraktion in mL
- d = Verdünnungsfaktor für die Messung
- e = Trockensubstanzgehalt der eingewogenen Probe (% , gemäss Referenzmethode TS)

$$\text{mg Element / kg TS Feinerde} = a [\text{mg / L}] \cdot (c [\text{mL}] / b [\text{g}]) \cdot d \cdot 100 / e$$

51. Resultatangabe

Die Angabe der Anzahl Dezimalstellen ist für alle Elemente abhängig von der Konzentration in der Bodenprobe.

- Konzentration < 1 mg / kg Trockensubstanz: 3 Dezimalstellen
- Konzentration < 10 mg / kg Trockensubstanz: 2 Dezimalstellen
- Konzentration < 100 mg / kg Trockensubstanz: 1 Dezimalstelle
- Konzentration > 100 mg / kg Trockensubstanz: keine Dezimalstelle

52. Bemerkungen

Für einige dieser Elemente bestehen Referenzmethoden mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie mit Untergrundkompensation zur Verfügung (HNO₃-As, HNO₃-Cd, HNO₃-Cu, HNO₃-Cr, HNO₃-Co, HNO₃-Mo, HNO₃-Ni, HNO₃-Pb, HNO₃-Zn). Der Entscheid, welche Methode für die Analyse eingesetzt wird, liegt beim jeweiligen Labor. Die Vorteile der ICP-OES liegen darin, dass alle Elemente in einem Durchgang bestimmt werden können, was eine erhebliche Zeitersparnis erlaubt. Weiterhin ist der Kalibrationsbereich mit ICP-OES über einen

grösseren Konzentrationsbereich linear, was das Nachverdünnen von Proben erspart. Die Nachteile liegen in grösseren Geräteanschaffungs- und Betriebskosten.

Die Messung einer Extraktions-Blindlösung, welche die gleiche Behandlung gemäss Referenzmethode HNO₃-Ex wie die Böden erfahren hat, hilft, Kontaminationsprobleme zu erkennen.

Während der Messung sind in regelmässigen Abständen Qualitätskontrollen durchzuführen

- ☐ durch die Messung einer von dem Kalibrationsstandard unabhängigen Multielement-Standardlösung;
- ☐ durch die Messung einer Referenzprobe mit bekanntem Gehalt und ähnlicher Matrix wie die zu messenden Proben.

Es wird empfohlen, jede Messserie mit einer letzten Qualitätskontrolle zu beenden: durch die Messung einer Kalibrations-Blindlösung (4) sowie einer Standardlösung (5). So können allfällige Abweichungen in der Empfindlichkeit erkannt werden.

Stark kalkhaltige Böden weisen schlechtere Wiederfindungen auf. Bei Cd, Co und Ni sinken die Wiederfindungen und bei Pb und Zn steigen sie an. Dies kann zum einen damit erklärt werden, dass hohe Ca-Konzentrationen die Messung stören (Ionisationsinterferenz). Deshalb muss die Probe je nach Gerät bei höheren Ca-Gehalten (beispielsweise oberhalb 12'000 mg/kg) verdünnt werden. Zum anderen beeinflussen CO₂-Verluste bei der Extraktion die Resultate.

53. Validierung

Die Validierung wurde anhand von Bodenproben aus dem Programm NABO und Ringversuchproben aus dem Programm ISE von WEPAL (<http://www.wepal.nl/wepal/wepal.htm>) durchgeführt. Die Validierung konnte nicht für alle Elemente vollständig durchgeführt werden, da aus dem ISE-Ringversuchsprogramm und den NABO-Analysen nur die VBBo-Elemente als Referenz zur Verfügung stehen.

Background Equivalent Concentration (BEC), Nachweisgrenze (NG) und Bestimmungsgrenze (BG)

NG und BG beziehen sich auf das ganze Analysenverfahren (Probenvorbereitung und Messung), die Umrechnung in mg/kg erfolgt wie oben beschrieben (Einwaage: 10 g, Volumen: 100 mL und Trockengewicht: 100%). Die NG ist das 3-fache der Standardabweichung von 10 Leerwertmessungen, die BG das 6-fache.

Element	BEC (ng/mL)	NG (mg/kg)	BG (mg/kg)
Cd	0.4	0.04	0.07
Co	1.74	0.06	0.12
Cr	0.17	0.02	0.03
Cu	3.63	0.03	0.07
Mo	0.7	0.07	0.14
Ni	1.5	0.11	0.21
P	6.6	0.43	0.87
Pb	2.56	0.23	0.46
Zn	3.21	0.41	0.83

Präzision und Reproduzierbarkeit der Methode

Die Präzision ist definiert als die relative Standardabweichung von 10 Messungen des gleichen Extraktes innerhalb einer Messserie.

Element	Unteres Drittel des Kalibrationsbereiches	Mittleres Drittel des Kalibrationsbereiches
Ca	1.12 %	1 %
Cd	< 4 %	
Co	< 1.2 %	
Cr		< 1.8 %
Cu	< 2 %	
Fe		< 0.6 %
K	5 %	1 %
Mg		1.25 %
Mn		1 %
Na	< 2 %	
P	< 0.55 %	1.2 %
Zn	1 %	

Die Reproduzierbarkeit wird anhand einer echten fünffach Bestimmung (Verdünnung, Standardherstellung und Messung an verschiedenen Tagen) von 10 Proben berechnet. Angegeben ist die mittlere relative Standardabweichung der Mittelwerte.

Element	Reproduzierbarkeit (%)
Al	11.5
As	6.2
Ca	4.1
Cr	3.5
Co	3.4
Cu	5.6
Fe	2.5
K	4.8
Li	3.0
Mg	3.6
Mn	3.5
Mo	18.6
Na	5.4
Ni	3.2
P	3.0
Pb	12.0
Zn	5.4

Wiederfindung

Die Wiederfindung wurde durch Aufstockung von Bodenextrakten bestimmt.

Element	Wiederfindung (%)
Cd	105.1
Cr	104.6
Co	100.5
Cu	105.2
Ni	100.36
Pb	100.6
Zn	103.0

Richtigkeit

Die Richtigkeit der Elementbestimmung im Salpetersäureextrakt mit ICP-AES wurde durch die Teilnahme am ISE-Ringversuch (WEPAL) überprüft. Geprüft werden konnten nur die VBBo-

Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb und Zn. Die erhaltenen Resultate erfüllen die Anforderungen, die im Ringversuch gestellt werden. Dies bedeutet, dass die Resultate nicht mehr als 2 Standardabweichungen um den gemessenen Mittelwert von allen beteiligten Laboratorien streuen.

Unproblematisch ist vor allem die Bestimmung von Cr. Hier weichen die gemessenen Resultate bei allen Proben weniger als 5% vom Mittelwert der Laboratorien ab. Co, Zn, Pb, Ni und Cu-Messungen weichen oberhalb von Konzentrationen von etwa 5 mg/kg ebenfalls weniger als 5 % vom Sollwert ab. Unterhalb dieses Schwellwertes ist die Abweichung grösser, aber die Qualitätskriterien des Ringversuches werden dennoch erfüllt. Für Mo und Cd können oft keine Resultate angegeben werden, da die gemessenen Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1.0 (1995)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (1997)	Editorisch		
Version 1.2 (2011)	Editorisch	Anpassung und Vereinheitlichung der Resultat-Einheiten Anpassungen der Berechnungen	
Version 2.0 (2021)	Eliminierung Referenzmethode Zusammenlegen der Analysenmethoden Einheiten der Elemente laut VBBo definiert Editorisch	HNO ₃ -AS keine RM (kein VBBo Element und schlecht in HNO ₃ extrahierbar) Einheit: mg/kg Trockengewicht Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	HNO ₃ -AS als RM aufgeführt Alle Elemente einzeln in Methoden Einheit: mg/kg lufttrockener Boden

Impressum

Herausgeber	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich www.agroscope.ch/referenzmethoden
Auskünfte	Diane Bürge
Copyright	© Agroscope 2020