

Bestimmung von 13 Elementen mit ICP-OES im Königswasserextrakt von Recyclingdüngern

Version 2.2 (2020)

Code der Referenzmethode	RD-KW-ICP		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	
	Standortcharakterisierung		
	Schadstoffbeurteilung		
	Recyclingdünger	Kompost	x
		Gärgut fest	x
		Gärgut flüssig	
		Klärschlamm	x
	Hofdünger	Mist	
Gülle			
Mineraldünger			
Pflanzkohle			
Forschungsmethoden			
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	Kontrolle von organischen Recyclingdüngern laut ChemRRV (Anhang 2.6)		
Zulassungskriterien für Labors	Die Kriterien des Ringversuches MARSEP (WEPAL) müssen eingehalten werden. Jährlich publiziert Agroscope eine Liste der zugelassenen Labors.		
Analysenprogramm	Probennahme	RD-PN, RD-KP-PN	
	Probenaufbereitung	RD-AO-PA	
	Aufschluss	RD-KW-Ex	
	Messung	RD-KW-ICP	

Konzentrations- / Messbereich	Erlaubte Maximalkonzentrationen laut ChemRRV in organischen Recyclingdüngern: Cd: 0.1 mg/kg Cu: 10 mg/kg Ni: 3 mg/kg Pb: 12 mg/kg	
Angabe der Ergebnisse	Ca: g Ca / kg TS Recyclingdünger: 1 Cd: mg Cd / kg TS Recyclingdünger: 2 Cr: mg Cr / kg TS Recyclingdünger: 1 Co: mg Co / kg TS Recyclingdünger: 2 Cu: mg Cu / kg TS Recyclingdünger: 1 K: g K / kg TS Recyclingdünger: 2 Mg: g Mg / kg TS Recyclingdünger: 2	Mo: mg Mo / kg TS Recyclingdünger: 2 Ni: mg Ni / kg TS Recyclingdünger: 1 P: g P / kg TS Recyclingdünger: 1 Pb: mg Pb / kg TS Recyclingdünger: 1 S: g S / kg TS Recyclingdünger: 1 Zn: mg Zn / kg TS Recyclingdünger: 1
Äquivalente Methoden		
Sicherheit / Umwelt	Arbeiten mit Königswasser	



Bestimmung von 13 Elementen mit ICP-OES im Königswasserextrakt von Recyclingdüngern

1. Prinzip

Der Gehalt von 13 Elementen (Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S, Zn) im Königswasserextrakt von Recyclingdüngern (hergestellt im Mikrowellenofen gemäss Referenzmethode AD-KW-Ex) wird mit optischer Emissionsspektroskopie im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) bestimmt.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).
- (B) Diverse Messkolben. Alle Kolben, die der Standardherstellung dienen, sind ausschliesslich für diesen Gebrauch bestimmt und müssen im Normalfall nicht gereinigt werden. Sollte eine Reinigung nötig sein, werden die Gefässe über Nacht in HNO₃ eingelegt; es wird eine 5% HNO₃-Lösung empfohlen. Anschliessend werden die Gefässe mit deionisiertem Wasser ausgespült und sind gebrauchsfertig.
- (C) Diverse Pipetten mit schwermetallfreien Spitzen

Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit ≤ 55 nS/cm)
- (2) Salpetersäure mit spezifizierten Metallgehalten unterhalb 1 µg/kg (*M* = 63.01 g/mol)
- (3) Salzsäure mit spezifizierten Metallgehalten unterhalb 1 µg/kg (*M* = 36.5 g/mol)
- (4) Stammlösungen zur Herstellung von Kalibrationsstandards für Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S, Zn fertig zum Gebrauch mit zertifiziertem Gehalt. Werden die Kalibrationslösungen aus Einzelelementlösungen hergestellt, so müssen neben der Hauptkomponente auch die Verunreinigungen zertifiziert sein.

Arbeitsvorschrift

Proben mit ICP-OES messen (siehe informativer Annex-Teil)

Die Matrix der Kalibrationsstandards, Blindlösungen und sämtlichen Kontrollstandards soll derjenigen der Extraktionslösung angepasst werden (Verdünnung berücksichtigen!). Die Matrix der Extraktionslösung nach Aufschluss mit der Methode AD-KW-Ex besteht aus 2.6% HNO₃ und 4.4% HCl. Die Konzentrationsbereiche im Extrakt der Recyclingdünger, die in der Messung erfasst werden müssen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Element	Konzentration im Extrakt (mg/L)	Element	Konzentration im Extrakt (mg/L)
Ca	200 – 1000	Mo	0.02 – 0.08
Cd	0.002 – 0.03	Ni	0.15 – 0.4
Co	0.02 – 0.12	P	20 – 300
Cr	0.15 – 1.5	Pb	0.05 – 3
Cu	0.4 – 4.5	S	15 – 600
K	0.01 – 1.2	Zn	1 - 15
Mg	30 – 300		

Das Gerät nach Anleitung des Herstellers in Betrieb nehmen, stabilisieren und Kalibrationsstandards, Kontrollstandards und Proben messen.

3. Berechnung

Das Resultat in mg/kg Trockensubstanz des Recyclingdüngers wird folgendermassen berechnet:

a = In der Probelösung gemessene Elementkonzentration in mg Element / L

b = genaue Einwaage des Recyclingdüngers 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 D-TS)

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

4. Resultatangabe

Element	Einheit	Anzahl Dezimalstellen
Ca	g Ca / kg TS Recyclingdünger	1
Cd	mg Cd / kg TS Recyclingdünger	2
Cr	mg Cr / kg TS Recyclingdünger	1
Co	mg Co / kg TS Recyclingdünger	2
Cu	mg Cu / kg TS Recyclingdünger	1
K	g K / kg TS Recyclingdünger	2
Mg	g Mg / kg TS Recyclingdünger	2
Mo	mg Mo / kg TS Recyclingdünger	2
Ni	mg Ni / kg TS Recyclingdünger	1
P	g P / kg TS Recyclingdünger	1
Pb	mg Pb / kg TS Recyclingdünger	1
S	g S / kg TS Recyclingdünger	1
Zn	mg Zn / kg TS Recyclingdünger	1

5. Bemerkung

Im Idealfall ergeben alle gemessenen Wellenlängen innerhalb vom Messfehler den gleichen Wert. Sollte die empfohlene Wellenlänge einen anderen Wert als die alternativen Wellenlängen ergeben, so liegt wahrscheinlich eine Interferenz und/oder ein Interelementeffekt vor. In diesem Falle liegt es im Ermessen des Analytikers zu entscheiden, wie weiter vorgegangen wird. Ein Vergleich mit den Resultaten einer stärker verdünnten Messlösung hilft meist bei der Klärung. Interferenzen sind in der Regel im Programm des ICP-OES aufgelistet und können durch Elementzugabe leicht verifiziert werden.

Kalibrations- und Kontrolllösungen (4) sollen aus unterschiedlichen Stammlösungen von unterschiedlichen Herstellern hergestellt werden. Nur durch vollkommen unabhängige Herstellung dieser Lösungen kann eine echte Kontrolle der Kalibrationslösungen garantiert werden. Eine eventuelle Drift des ICP-OES kann durch periodisches Messen eine Kalibrations- oder Kontrolllösung erfasst und kompensiert werden.

Informativer Annex: Gerätespezifische Informationen und Validierung

Es wird gezeigt, wie die Messungen mit spezifischen ICP-OES Geräten durchgeführt werden können. Zusätzlich werden hinter jedem Gerät die Validierungsdaten vorgestellt.

6. Vista Pro von Varian

Beschreibung des Gerätes

Das Probeneinfuhrsystem ist zusammengestellt aus Meinhard Zerstäuber, Zyklon Sprühkammer und axialem Plasma. Die Optik ist ein simultanes Spektrometer mit Echelle-Polychromator und CCD Detektor.

Einstellungen für die Messung

Für die Messungen wurden folgende Einstellungen für alle Wellenlängen verwendet.

Leistung (kW)	1.2
Plasmagasfluss (L Ar/min)	15.0
Hilfsgasfluss (L Ar/min)	1.5
Zerstäuberfluss (L /min)	0.8
Pumpumdrehung (U/min)	11
Probenschlauch	Grau-grau
Abfallschlauch	Grün-grün
Stabilisierungszeit (s)	10.0
Messzeit (s)	8.0
Anzahl Wiederholungen	5
Kurventyp	Quadratisch, durch Kalibrationsblindwert gezwungen
Untergrundkorrektur	Punkt-Summe (2 Punkte pro Peak)

Verwendete Wellenlängen

In der folgenden Tabelle werden die gemessenen Wellenlängen angegeben. Es empfiehlt sich, mehrere Linien pro Element zu messen um Interferenzen und Interelementeinflüsse erkennen zu können. Die empfohlenen Wellenlängen werden für die Auswertung vorgeschlagen. Auswahlkriterien für diese Wellenlängen waren möglichst geringe Interferenzwahrscheinlichkeit, hohe Empfindlichkeit und Präzision.

Element	Empfohlene Wellenlänge (nm)	Alternative Wellenlängen (nm)
Ca	318.127	315.885 370.602 616.217
Cd	228.802	214.439 226.502
Cr	267.716	205.56 206.158 313.205
Co	228.615	258.033
Cu	324.754	219.227 327.395
K	766.491	769.897
Mg	279.078	279.800 293.651
Mo	202.032	203.846 204.598
Ni	231.604	216.555 227.021
P	213.618	177.434 178.222 214.914

Element	Empfohlene Wellenlänge (nm)	Alternative Wellenlängen (nm)
Pb	220.353	182.143
Zn	206.200	202.548 213.857 334.502

Verwendete Kalibrationslösungen

Die Kalibrationslösungen wurden aus Einzelelementlösungen hergestellt. Die Konzentrationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Element	Standard 1 (mg/L)	Standard 2 (mg/L)	Standard 3 (mg/L)	Standard 4 (mg/L)
Ca	11.25	22.5	45	90
Cd	0.03125	0.0625	0.125	0.25
Cr	0.03125	0.0625	0.125	0.25
Co	0.01875	0.0375	0.075	0.16
Cu	0.0125	0.025	0.05	0.1
K	1.5625	3.125	6.25	12.5
Mg	2.5	5	10	20
Mo	0.01875	0.0375	0.075	0.15
Ni	0.03125	0.0625	0.125	0.25
P	1.25	2.5	5	10
Pb	0.08125	0.1625	0.325	0.65
Zn	0.03125	0.0625	0.125	0.25

Durchführung der Messung

Das Plasma wird während mindestens 20 min equilibriert. Vor jeder Messung wird die Fackel justiert und eine Kalibration der Wellenlängen durchgeführt. Dies ergibt eine höhere Präzision bei der Messung. Das ICP-OES (A) wird mit der Blindlösung und den Kalibrationslösungen kalibriert. Anschliessend werden Kontrolllösungen gemessen. Wenn die Wiederfindung dieser Lösungen ($100\pm 5\%$) beträgt, kann mit dem Messen der Proben begonnen werden.

Probenextrakte werden 1:10 mit deionisiertem Wasser (1) verdünnt. Durch 10-fache Verdünnung der Extraktionslösungen kann das Signal zu Rausch-Verhältnis verbessert werden. Der Untergrund hängt stark von der Konzentration der verwendeten Säuren ab; deswegen ist die Matrixanpassung wichtig. Die Konzentrationen in der Messlösung müssen im Kalibrationsbereich liegen. Andernfalls ist eine zusätzliche Verdünnung mit der Blindlösung vorzunehmen.

7. Validierung für Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb und Zn mit Vista Pro ICP-OES von Varian

Die Validierung wurde anhand von Recyclingdüngerproben aus dem Ringversuchsprogramm MARSEP von WEPAL (<https://www.wepal.nl/en/wepal.htm>) durchgeführt. Die Messungen wurden in einem Zeitraum von etwa 10 Monaten durchgeführt und stellen den aktuellen Stand der Validierung mit beschränkter Probenzahl dar.

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

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden für jede Messserie anhand der Leerwertmethode (Schnellschätzung) nach DIN 32645 bestimmt. Die NG ist das 3-fache der Standardabweichung von jeweils 3 über die ganze Messserie verteilte Leerwertmessungen, die BG das 6-fache. Die Umrechnung in (mg/kg TS) erfolgt wie oben beschrieben (Einwaage: 0.25 g, Volumen: 50 ml und Trockenmasse: 100%). Angegeben werden hier der Median und der MAD (Median of Absolute Deviations), sowie der Mittelwert und die Standardabweichung (St. Abw.). Diese Parameter werden berechnet aus den NG und BG von etwa 20 Messserien (genaue Anzahl jeweils in der Tabelle).

Der BEC-Wert wird für jede Messserie einzeln bestimmt. Angegeben werden auch hier der Median und MAD-Wert der BEC-Werte aus etwa 20 Messserien.

Element		NG (mg/kg TS)	BG (mg/kg TS)	BEC (mg/kg TS)	n
Ca	MW \pm St. Abw.	8.41 \pm 5.61	16.82 \pm 11.22	73.53 \pm 18.09	18
	Median \pm MAD	7.74 \pm 2.38	15.48 \pm 4.76	66.58 \pm 6.30	
Cd	MW \pm St. Abw.	0.53 \pm 0.17	1.06 \pm 0.34	0.71 \pm 0.18	18
	Median \pm MAD	0.56 \pm 0.13	1.12 \pm 0.27	0.65 \pm 0.10	
Cr	MW \pm St. Abw.	0.39 \pm 0.21	0.74 \pm 0.38	0.86 \pm 0.52	18
	Median \pm MAD	0.35 \pm 0.1	0.62 \pm 0.17	0.66 \pm 0.16	
Co	MW \pm St. Abw.	0.76 \pm 0.49	1.53 \pm 0.98	2.35 \pm 0.24	18
	Median \pm MAD	0.59 \pm 0.27	1.18 \pm 0.53	2.38 \pm 0.17	
Cu	MW \pm St. Abw.	0.76 \pm 0.35	1.52 \pm 0.71	7.6 \pm 0.41	17
	Median \pm MAD	0.7 \pm 0.16	1.39 \pm 0.71	7.51 \pm 0.17	
K	MW \pm St. Abw.	0.74 \pm 0.3	1.48 \pm 0.61	1.15 \pm 0.62	17
	Median \pm MAD	0.63 \pm 0.14	1.26 \pm 0.29	1.23 \pm 0.46	
Mg	MW \pm St. Abw.	5.95 \pm 2.85	11.62 \pm 5.81	6.80 \pm 1.26	18
	Median \pm MAD	5.33 \pm 2.85	10.53 \pm 3.85	7.07 \pm 0.60	
Mo	MW \pm St. Abw.	0.86 \pm 0.32	1.72 \pm 0.65	1.1 \pm 0.44	18
	Median \pm MAD	0.9 \pm 0.21	1.8 \pm 0.42	0.98 \pm 0.34	
Ni	MW \pm St. Abw.	1.52 \pm 0.47	3.04 \pm 0.94	2.14 \pm 0.58	16
	Median \pm MAD	1.52 \pm 0.2	3.04 \pm 0.39	2.22 \pm 0.42	
P	MW \pm St. Abw.	8.82 \pm 3.49	17.64 \pm 6.98	9.83 \pm 3.92	20
	Median \pm MAD	8.87 \pm 2.64	17.75 \pm 5.28	9.27 \pm 2.51	
Pb	MW \pm St. Abw.	4.54 \pm 1.45	9.08 \pm 2.91	3.83 \pm 1.07	17
	Median \pm MAD	4.94 \pm 1.19	9.87 \pm 2.39	4.1 \pm 0.86	
Zn	MW \pm St. Abw.	2.15 \pm 0.84	4.31 \pm 1.68	3.03 \pm 1.14	17
	Median \pm MAD	2.07 \pm 0.70	4.14 \pm 1.40	2.92 \pm 0.42	

Messpräzision

Die Messpräzision wird definiert als die relative Standardabweichung von 3 Messungen einer gleichen Lösung innerhalb einer Messserie. Für die Messpräzision des ICP-OES erfolgt die Berechnung mit Standards, die eine ähnliche Matrix wie die zu analysierenden Proben haben. Angegeben werden in der folgenden Tabelle Median- und MAD –Wert (falls $n > 3$), sowie Mittelwert und Standardabweichung der Messpräzision für das untere, mittlere und obere Drittel des Kalibrationsbereichs. Die Anzahl n der Messserien ist jeweils vermerkt.

Element		Unteres Drittel	n	Mittleres Drittel	n	Oberes Drittel	n
Ca	MW \pm St. Abw.	(1.01 \pm 0.33)%	5	-	0	(2.06 \pm 3.57)%	10
	Median \pm MAD	(1.10 \pm 0.3)%		-		(1.06 \pm 0.36)%	
Cd	MW \pm St. Abw.	(0.34 \pm 0.33)%	3	(0.52 \pm 0.27)%	3	(1.10 \pm 1.5)%	10
	Median \pm MAD	-		-		(0.79 \pm 0.48)%	
Cr	MW \pm St. Abw.	-	0	(0.51 \pm 0.4)%	5	(0.73 \pm 0.53)%	10
	Median \pm MAD	-		(0.47 \pm 0.18)%		(0.54 \pm 0.22)%	
Co	MW \pm St. Abw.	-	0	-	0	(0.88 \pm 0.65)%	4
	Median \pm MAD	-		-		(0.83 \pm 0.49)%	
Cu	MW \pm St. Abw.	(0.45 \pm 0.5)%	5	(0.26 \pm 0.07)%	4	(0.43 \pm 0.53)%	6
	Median \pm MAD	(0.2 \pm 0.1)%		(0.27 \pm 0.005)%		(.025 \pm 0.08)%	
K	MW \pm St. Abw.	-	16	-	0	-	5
	Median \pm MAD	(0.53 \pm 0.21)%		-		(0.33 \pm 0.21)%	
Mg	MW \pm St. Abw.	(1.10 \pm 0.75)%	12	-	0	(0.86 \pm 0.37)%	10
	Median \pm MAD	(0.96 \pm 0.45)%		-		(0.92 \pm 0.28)%	
Mo	MW \pm St. Abw.	-	0	-	0	(0.65 \pm 0.49)%	3
	Median \pm MAD	-		-		-	
Ni	MW \pm St. Abw.	(0.45 \pm 0.2)%	6	-	0	(0.71 \pm 0.4)%	9
	Median \pm MAD	(0.48 \pm 0.15)%		-		(0.69 \pm 0.41)%	
P	MW \pm St. Abw.	(0.64 \pm 0.41)%	9	(0.73 \pm 0.14)%	3	(0.73 \pm .015)%	4
	Median \pm MAD	(0.56 \pm 0.24)%		-		(0.87 \pm 0.42)%	
Pb	MW \pm St. Abw.	(0.82 \pm 0.56)%	7	(0.62 \pm 0.53)%	3	(0.82 \pm 0.56)%	6
	Median \pm MAD	(0.89 \pm 0.32)%		-		(0.89 \pm 0.32)%	
Zn	MW \pm St. Abw.	-	0	-	0	(0.91 \pm 0.56)%	7
	Median \pm MAD	-		-		(1.01 \pm 0.39)%	

Messreproduzierbarkeit

Die Messreproduzierbarkeit für die Analyse innerhalb des Labors ohne Aufschluss wird definiert als die relative Standardabweichung von unabhängigen Wiederholungen. D. h die Analyse eines gleichen Aufschlusses erfolgt an verschiedenen Tagen mit jeweils frisch hergestellten Standards.

Element		Unteres Drittel	n	Mittleres Drittel	n	Oberes Drittel	n
Ca	MW ± St. Abw.	(8.06 ± 6.75)%	10	-	0	(2.96)%	2
	Median ± MAD	(4.2 ± 0.55)%		-		-	
Cd	MW ± St. Abw.	(7.92 ± 4.5)%	4	-	0	-	0
	Median ± MAD	(8.74 ± 2.74)%		-		-	
Cr	MW ± St. Abw.	(6.42 ± 5.31)%	10	(2.31)%	2	-	0
	Median ± MAD	(3.69 ± 2.43)%		-		-	
Co	MW ± St. Abw.	(5.52 ± 4.4)%	5	-	0	-	0
	Median ± MAD	(3.85 ± 2.66)%		-		-	
Cu	MW ± St. Abw.	(2.53 ± 0.76)%	9	-	0	-	0
	Median ± MAD	(2.3 ± 0.45)%		-		-	
K	MW ± St. Abw.	(2.49 ± 1.32)%	15	(2.32 ± 1.8)%	3	(3.27)%	2
	Median ± MAD	(3.15 ± 1.07)%		-		-	
Mg	MW ± St. Abw.	(9.25 ± 10)%	22	-	0	-	0
	Median ± MAD	(6.31 ± 2.2)%		-		-	
Mo	MW ± St. Abw.	(4.12 ± 2.2)%	7	-	0	-	0
	Median ± MAD	(4.5 ± 1.5)%		-		-	
Ni	MW ± St. Abw.	(4.21 ± 0.99)%	6	-	0	-	0
	Median ± MAD	(4.42 ± 0.72)%		-		-	
P	MW ± St. Abw.	(2.72 ± 2.01)%	7	-	0	-	0
	Median ± MAD	(1.93 ± 0.57)%		-		-	
Pb	MW ± St. Abw.	(2.46 ± 2.95)% (13	-	0	-	0
	Median ± MAD	(1.3 ± 1.27)%		-		-	
Zn	MW ± St. Abw.	(3.34 ± 1.36)%	9	-	0	-	0
	Median ± MAD	(2.83 ± 0.59)%		-		-	

Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit für die ganze Analyse innerhalb des Labors mitsamt Aufschluss wird definiert als die relative Standardabweichung von unabhängigen Wiederholungen. D. h. Probenmaterial wird für jede Messung erneut aufgeschlossen und die Analysen erfolgen an verschiedenen Tagen mit jeweils frisch hergestellten Standards.

Element		Unteres Drittel	n	Mittleres Drittel	n	Oberes Drittel	n
Ca	MW ± St. Abw.	(15.04 ± 6.53)%	10	(6.5)%	2	-	0
	Median ± MAD	(14.29 ± 2.47)%		-		-	
Cd	MW ± St. Abw.	(11.62 ± 7.85)%	3	-	0	-	0
	Median ± MAD	-		-		-	
Cr	MW ± St. Abw.	(24.8 ± 19.78)%	9	(5.65)%	2	-	0
	Median ± MAD	(17.57 ± 5.31)%		-		-	
Co	MW ± St. Abw.	(11.66 ± 5.01)%	4	-	0	-	0
	Median ± MAD	(13.3 ± 1.51)%		-		-	
Cu	MW ± St. Abw.	(8.53 ± 6.33)%	6	-	0	-	0
	Median ± MAD	(7.41 ± 4.35)%		-		-	
K	MW ± St. Abw.	(14.26 ± 10.07)%	4	(2.7)%	2	-	0
	Median ± MAD	(15.52 ± 6.93)%				-	
Mg	MW ± St. Abw.	(36.27 ± 13.6)%	12	-	0	-	0
	Median ± MAD	(38.03 ± 5.8)%		-		-	
Mo	MW ± St. Abw.	(12.3 ± 5.6)%	7	-	0	-	0
	Median ± MAD	(14.33 ± 4.95)%		-		-	
Ni	MW ± St. Abw.	(10.44 ± 6.44)%	4	-	0	-	0
	Median ± MAD	(11.93 ± 3.39)%		-		-	
P	MW ± St. Abw.	(11.25 ± 5.05)%	4	-	0	-	0
	Median ± MAD	(12.29 ± 2.44)%		-		-	
Pb	MW ± St. Abw.	(12.35 ± 3.05)%	4	-	0	-	0
	Median ± MAD	(12.55 ± 1.80)%		-		-	
Zn	MW ± St. Abw.	(14.87 ± 8.86)%	6	-	0	-	0
	Median ± MAD	(12.29 ± 2.44)%		-		-	

Die Reproduzierbarkeit der Analyse ohne Aufschluss ist deutlich besser als diejenige mit Aufschluss. Dies ist auf den Einfluss von Aufschluss und Probenmaterial (lassen sich nicht auseinander halten, wobei derjenige des speziell homogenisierten MARSEP-Probenmaterials eher kleiner sein dürfte als derjenige einer durchschnittlichen Düngerprobe) zurück zu führen. Die Werte müssen im Verhältnis zu den bei Probenahmen zu erwartenden Unterschieden bewertet werden.

Richtigkeit

Der absolute Vergleich mit den erhaltenen Resultaten aus dem MARSEP Ringversuch zeigt, dass Recyclingdüngerproben mit dieser Methode auf die oben genannten Elemente untersucht werden können. Die erhaltenen Resultate liegen, ausser für Cd und Ca, unabhängig vom gemessenen Konzentrationsbereich, innerhalb der Toleranzgrenzen des Ringversuches. Dies bedeutet, dass sie sich innerhalb der Bandbreite von 2 Standardabweichungen um den Mittelwert befinden. In der folgenden Tabelle werden Mittelwert und Median der Wiederfindung von etwa 30 Messresultaten wiedergegeben, die genaue Anzahl n ist in der Tabelle wiedergegeben. Die Wiederfindung gibt den gemessenen Wert in Prozent des Referenzwerts aus dem Ringversuch an.

Element		Wiederfindung	n
Ca	MW ± St. Abw.	(118.33 ± 17.7)%	27
	Median ± MAD	(119 ± 5.68)%	
Cd	MW ± St. Abw.	(86.0 ± 18.36)%	27
	Median ± MAD	(89.5 ± 7.56)%	
Cr	MW ± St. Abw.	(99.14 ± 7.15)%	49
	Median ± MAD	(98.7 ± 4.91)%	
Co	MW ± St. Abw.	(108.51 ± 11.09)%	46
	Median ± MAD	(107.89 ± 7.33)%	
Cu	MW ± St. Abw.	(100.76 ± 7.1)%	29
	Median ± MAD	(102.07 ± 5.32)%	

Element		Wiederfindung	n
K	MW \pm St. Abw.	(104.2 \pm 13.7)%	62
	Median \pm MAD	(103.5 \pm 4.8)%	
Mg	MW \pm St. Abw.		
	Median \pm MAD		
Mo	MW \pm St. Abw.	(96.31 \pm 12.04)%	62
	Median \pm MAD	(94.58 \pm 4.16)%	
Ni	MW \pm St. Abw.	(106.34 \pm 13.13)%	29
	Median \pm MAD	(107.98 \pm 5.05)%	
P	MW \pm St. Abw.	(109.57 \pm 7.35)%	52
	Median \pm MAD	(108.93 \pm 6.03)%	
Pb	MW \pm St. Abw.	(109.36 \pm 11.61)%	69
	Median \pm MAD	(110.83 \pm 4.95)%	
Zn	MW \pm St. Abw.	(106.33 \pm 5.49)%	62
	Median \pm MAD	(106.67 \pm 4.27)%	

8. Arcos SOP von Spectro

Beschreibung des Gerätes

Das Atomemissionsspektrometer ist mit einem Autosampler (ASX-520 von Cetac) ausgestattet. Das Probeneinfuhrsystem besteht aus Crossflow-Zerstäuber mit Scott Sprühkammer und radialem Plasma. Der Polychromator in Paschen-Runge Aufstellung hat als Detektoren 29 1-zeilige CCD-Chips, die einen Wellenlängenbereich von 160 bis 770 nm abdecken.

Die Extraktionslösungen können unverdünnt gemessen werden.

Einstellung für die Messung

Leistung (kW)	1.4
Plasmagasfluss (L Ar/min)	13.0
Hilfsgasfluss (L Ar/min)	0.8
Zerstäuberfluss (L /min)	0.73
Pumpumdrehung (U/min)	30
Probenschlauch	Orange-orange (2 ml/min)
Abfallschlauch	Blau-grün (7.78 ml/Min9)
Stabilisierungszeit (s)	10.0
Messzeit (s)	9.0
Anzahl Wiederholungen	3

Eingaben für die Berechnung der Bezugskurven und die erhaltenen Resultate, so wie sie in der Messmethode hinterlegt sind, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. In der Spalte „weight“ ist der Gewichtungsfaktor für den Blindwert angegeben. Eine starke Gewichtung (> 300) bedeutet, dass die Kalbrationskurve durch den Nullpunkt gezwungen wird. Dies ergibt, besonders im unteren Bereich, eine korrektere Bezugskurve. In der nächsten Spalte „Koeffizienten“ sind der Achsenabschnitt A0 und die Steigung A1 für die Beschreibung der Kalibrationsbezugskurve angegeben. Der Standardfehler gibt die Differenz aus berechnetem und nominellem Wert an. Ein guter Korrelationskoeffizient, möglichst nahe bei 1, ergibt einen kleinen Standardfehler. Der „Arbeitsbereich“ gibt den Konzentrationsbereich an, der durch diese Linie beschrieben wird.

Linie	Arbeitsbereich (mg/L)	weight	Koeffizienten Bezugskurve	Korrelation	Std. Fehler (mg/L)	NWG (mg/L)	BEC (mg/L)
S 180.731	0.00386 - 600	400	A0: -0.0829 A1: 190.41	0.99995	1.57	0.00386	0.298

In der folgenden Tabelle sind die Parameter für die Liniendefinitionen aufgelistet. Der „Offset“ gibt die Verschiebung des Maximums in nm an. Der Linienbereich gibt den Bereich an, über den integriert wird. Das Peakmaximum liegt in der Mitte dieses Bereiches. Die „Region“ gibt den Bereich an, innerhalb dessen die Untergründe links und rechts des Peaks gesetzt werden. Die Wellenlängen für die Bestimmung des Untergrundes sind in den Spalten „links“ und „rechts“ angegeben. Die „Funktion“ gibt die mathematische Beziehung an anhand derer der Untergrund definiert wird. Die Wellenlängen für die

Untergrundbestimmungen werden manuell in der Methode festgelegt. Der Untergrund kann für jede einzelne Probe, falls nötig, neu gelegt und die Nettointensität nachgerechnet werden. Ausgewertet wird über die Peakhöhe.

Linie	Offset	Linienbereich	Region	links	rechts	Funktion
S 180.731	0.002	180.581 – 180.881	180.732 – 180.734	180.631 – 180.645	180.822 – 180.853	Polynom 0. Grad

Verwendete Wellenlängen

Die folgenden Wellenlängen werden für die Auswertung benützt. Die dritte Spalte gibt an, ob die Übergänge von einem Ion (II) oder einem Atom (I) stammen. In der letzten Spalte steht, welche Linie von Y als Referenz verwendet wird. Bei jeder Messung wird das vollständige Spektrum aufgenommen.

Element	Wellenlänge (nm)	Übergang	Interner Standard
Ar	404.442	I	-
S	180.731	I	Y 362.094
Y	362.094	II	Interner Standard

Verwendete Kalibrationslösungen

Die Kalibrationslösungen werden von einer Multielement-Lösung hergestellt: Stammlösung von Bernd-Kraft (Bestellnummer 02115.2000), Multielementstandard, 25 Elemente als Chloride in Salzsäure 1:1 mit folgenden Konzentrationen Sc: 5 mg/L; Ag: 10 mg/L; Pb, Ni, Mn, Fe: 30 mg/L; Cd, Cu, Bi: 50 mg/L; Hg: 50.1 mg/L; Tl: 60 mg/L; Zn, Cr, Te, Sb, As: 100 mg/L; Ca, Na, K, Mg, Se, P, Al: 200 mg/L; In: 300 mg/L; S: 500 mg/L.

Die Konzentrationen in mg/L der Kalibrations-, Standardisierungs- und Qualitätskontrolllösungen ICV (Initial Calibration Verification) und CCV (Continuous Calibration Verification) für alle Elemente sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Pro 100 mL fertige Standardlösung werden 6 mL HCl (2) zugegeben. In der 2. Spalte ist angegeben, wie stark die Stammlösung von Bernd Kraft verdünnt werden muss für die benötigte Konzentration (3. Spalte der Tabelle) der Standardlösung

Standard	Verdünnung der Stammlösung von Bernd Kraft	Konzentration S (mg/L)
Blank	-	0
Standard 1	5000x	0.1
Standard 2	1000x	0.5
Standard 3	500x	1
Standard 4	200x	2.5
Standard 5	100x	5
Standard 6	50x	10
Standard 7	10x	50
Standard 8	5x	100
Standard 9	2x	250
Standard 16	unverdünnt	500

Die Bezugskurve ist Bestandteil der Methode. Vor jeder Messserie wird nur eine Standardisierung durchgeführt. Zur Standardisierung dienen der Blank und der Standard 16 (in der Tabelle **fett kursiv** markiert). Aus dem Unterschied zwischen der in der Methode durch die Bezugsfunktion hinterlegten und der aktuellen Standardisierung ein Standardisierungskoeffizient berechnet und die Bezugsfunktion für die aktuellen Bedingungen angepasst.

Die Gerätesoftware berechnet automatisch anhand dieser Faktoren untergrundkorrigierte standardisierte Intensitäten. Diese werden dann normal weiter mit den Daten der Bezugskurve in Konzentrationen umgerechnet.

Durchführung der Messung

Die interne Standardlösung wird via ein Y-Stück mit der Probenlösung gemischt. Die Konzentration dieser Lösung beträgt 200 mg Y/L.

Das Plasma sollte mindestens 20 min einlaufen, ehe die Messung gestartet wird.

Nach dem Einlaufen des Plasmas wird die Standardisierung durchgeführt; hierzu wird der Standardisierungsstandard benützt. Nach erfolgreicher Standardisierung werden die Qualitätskontrollproben ICB (Initial Calibration Blank verification) und ICV, sowie die Kontrolllösungen gemessen. Falls ebenfalls erfolgreich, kann mit der Messung der Proben begonnen werden. Nach jeweils 20 bis 25 Proben werden die CCB und CCV-Lösungen zur Driftkontrolle gemessen. Am Ende der Messung werden CCB (Continuous Calibration Blank verification), CCV sowie die Kontrolllösung nochmals gemessen.

Maximal können 240 Proben pro Durchlauf gemessen

9. Validierung für S mit Arcos SOP von Spectro

Diese Validierung wurde mit MARSEP-Ringversuchproben durchgeführt. 30 Proben aus den Jahren 2007/2008 und 2010 wurden gemessen. Es handelt sich um verschiedene Materialien (Organische Dünger, Kompost, Klärschlamm aus verschiedenen Ländern).

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

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden anhand der Leerwertmethode (Schnellschätzung) nach DIN 32645 bestimmt. Für die Berechnung von NG werden 3 Standardabweichungen und für BG 6 Standardabweichungen benützt. Die Umrechnung in (mg/kg TS) erfolgt wie oben beschrieben (Einwaage: 0.25 g, Volumen: 50 ml und Trockenmasse: 100%).

NG (mg/kg)	0.8
BG (mg/kg)	1.5
BEC (mg/kg)	59.6

Reproduzierbarkeit der Methode

Gleiche Probenextrakte wurden an mehreren Tagen gemessen. Die Reproduzierbarkeit beträgt (13 ± 2)%.

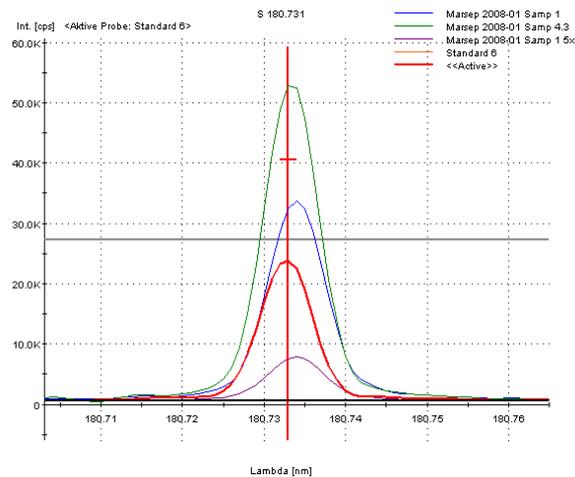
Richtigkeit

Die Wiederfindung (gemessene Konzentration in Prozent des MARSEP Mittelwerts) der Proben beträgt (111.1±8.21)%. Die Messungen sind systematisch zu hoch, aber noch knapp im Band von 2 Standardabweichungen.

Die Proben wurden 5 Mal mit Wasser verdünnt. Das Verhältnis unverdünnt zu verdünnt beträgt (101.2 ± 3.9)%. Die zeigt, dass der Einfluss des Königswassers viel weniger gross ist, wie beim Vista Pro Gerät von Varian, was vermutlich auf das stabilere Plasma zurückzuführen ist.

Robustheit

Die Proben wurden unverdünnt gemessen. In der folgenden Graphik kann man sehen, dass es keine Unterschiede im Untergrund gibt, ob verdünnt, unverdünnt oder in reiner Salzsäure (Standard 6 in der folgenden Graphik) gemessen wird.



Graphik 1: Darstellung von typischen Emissionsspektren, wie sie mit den Ringversuchproben und mit einem mittleren Standard erreicht werden. Es kann kein erhöhter Untergrund durch das Königswasser festgestellt werden. Die leichte Verschiebung der Peaks kommt durch den ICalisierungs-Algorithmus zustande.

10. Literaturverzeichnis

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>.

11. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1.0 (2003)	Erstellung Forschungsmethode		
Version 1.1 (2005)			
Version 2.0 (2008)	Änderung Status Methode	Referenzmethode	Forschungsmethode
Version 2.1 (2015)	Editorische Änderungen und Ergänzung der Validierungsmessungen		
Version 2.2 (2020)	Elektronische Publikation mit geändertem Layout Änderung Code Änderung Titel	RD-KW-ICP Bestimmung von 13 Elementen mit ICP-OES im Königswasserextrakt von Recyclingdüngern	AD-KW-ICP Bestimmung von Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S und Zn mit ICP-OES im Königswasserextrakt von Recyclingdüngern
Version 2.3 (2024)	Überarbeitung	In Bearbeitung	

Impressum

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