

DIN NAW I.3/UA 1/AK 11 „Atomspektrometrie und Mineralisierung“ Dok. 1.11-17/04 / 16.03.2004

Validierungsdokument zu:

DIN 38405-35: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 35: Bestimmung von Arsen mittels Graphitrohr- Atomabsorptionsspektrometrie (D 35)

1 Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens

1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Mit den Arbeiten wurde im Zuge der 62. Sitzung des Arbeitskreises im Mai 1999 begonnen. Die Arbeiten ruhten dann wegen des Ausscheidens des Betreuers des Verfahrens für rund 1 Jahr. Beendet wurden die praktischen Arbeiten an dem Entwurf schließlich mit der Auswertung des Validierungsringversuchs im Oktober 2003.

1.2 Obmann und Stellvertretender Obmann des Arbeitskreises: „Atomspektrometrie, Mineralisierung“ (AK 1.11)

DR. ULRICH BORCHERS (Obmann)
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH
Moritzstr. 26, D - 45476 Mülheim an der Ruhr
Tel. +49 208/40303-210, Fax. +49 208/40303-210
U.Borchers@IWW-online.de

DIPL.-ING. GOTTFRIED FORSTER (stellv. Obmann)
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft
Lazarettstr. 67, D – 80636 München
Tel. +49 089/9214-1273, Fax. +49 089/9214-1686
Gottfried.Forster@LFW.bayern.de

Beim Obmann können auf Nachfrage die detaillierten Daten des Validierungsringversuchs sowie der weiteren Untersuchungen zur Validierung des Verfahrens eingesehen werden.

1.3 Liste der Arbeitskreismitglieder

Die Liste der Mitglieder, die an der Erarbeitung der Norm mitgewirkt haben, ist der **Anlage 1** des Validierungsdokuments zu entnehmen.

2 Anwendungsbereich

2.1 Von der Norm erfaßte Parameter

Das Verfahren ist nur für die Bestimmung von **Arsen** geeignet.

2.2 Arbeitsbereich

2.2.1 *Im Rahmen der Entwicklung der Norm sowie im Validierungsringversuch geprüfte Matrices*

Es wurden verschiedene Grund-, Roh-, Trink-, Oberflächen- und Abwässer mit verschiedener Zusammensetzung (Belastung) in Vorversuchen von den Mitgliedern des Arbeitskreises in die Prüfungen einbezogen.

Im Validierungsringversuch wurde ein Trink-, ein Oberflächenwasser (Main) sowie ein Abwasser aus industrieller Herkunft geprüft (s. **Kap. 12**).

2.2.2 *Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich*

Für Kalibrationen wurde oft ein Konzentrationsbereich zwischen **2 und 25 µg/l** gewählt. Dabei wurden beim Standardkalibrierverfahren im allgemeinen lineare Kalibrierfunktionen erhalten. Bei anderen als den im Arbeitskreis vorhandenen AAS-Systemen und/oder anderen Kalibrierbereichen können auch quadratische Kalibrierfunktionen resultieren. Diese sind zur Auswertung ebenfalls geeignet. Der Arbeitsbereich kann auch bis auf 50 µg/l und bei Anwendung geringerer Injektionsvolumina auch bis auf etwa 100 µg/l ausgedehnt werden, wobei ein gewisser Empfindlichkeitsverlust zu berücksichtigen ist.

2.2.3 *Erweiterungsmöglichkeiten des Verfahrens*

Bezüglich möglicher Erweiterungen des Verfahrens gelten die Ausführungen im **Abschnitt 1** der Norm. Die Anwendung des Verfahrens auf Schlämme, Sedimente und Böden nach entsprechendem Aufschluß der Proben ist voraussichtlich möglich, wenn die organische Matrix weitgehend mineralisiert werden kann. Untersuchungen an Feststoffen wurden im Arbeitskreis jedoch nicht vorgenommen.

3 Grundlagen des Verfahrens

Es handelt sich um ein klassisches Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie. Zur Theorie dieser Messtechnik sei auf die Standardwerke der Literatur [1, 2] verwiesen. Die Messlösung und ein sogenannter Modifier werden in ein elektrisch aufheizbares Graphitrohr eines Graphitrohröfens injiziert, thermisch in mehreren Schritten vorbehandelt und schließlich bei entsprechend hoher Temperatur atomisiert.

Die zeitintegrierte Extinktion (Peakfläche) der entstehenden Atomwolke wird absorptionspektrometrisch bei einer Wellenlänge von 193,7 nm und einer Spaltbreite < 1 nm gemessen. Die Messsignale werden mit Hilfe der gerätespezifischen Software ausgewertet und üblicherweise als Massenkonzentration an Arsen angegeben.

4 Störungen

Zu den Störungen des Verfahrens siehe **Abschnitt 5** der Norm. Die zu empfehlende Art der Unterdrückung von Störungen durch unspezifische Absorption ist ein Untergrundkompensator unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts. Andere Systeme zur Untergrundkompensation sind auch geeignet, wobei jedoch die höhere Störempfindlichkeit zu berücksichtigen ist (siehe **Tabelle 1** der Norm).

Messungen zu Störungen des Verfahrens wurden von mehreren Mitgliedern des Arbeitskreises mit vergleichbaren Ergebnissen durchgeführt. Die Ermittlung der in der Norm genannten Konzentrationen für die einzelnen Störelemente (siehe **Tabelle 1** der Norm) wurde anhand von Arsen-Standardlösungen (in Reinstwasser bzw. Deionat) vorgenommen, denen ansteigende Konzentrationen des Störelements (üblicherweise mit Hilfe kommerzieller Standards) zugesetzt wurden. Mögliche verstärkte oder abgeschwächte Störeinflüsse von Kombinationen an Störelementen – wie sie in der Praxis vorkommen können - wurden nicht gezielt untersucht. Die Kenndaten des Validierungsringversuchs (s. **Kap. 12**) ergaben jedoch keine Hinweise auf solche und weitere signifikante Störungen des Verfahrens.

Wenn im Graphitrohrföfen des Öfteren stark arsenhaltige Proben (z.B. > 1 mg/l) auf sonstige Schwermetalle hin untersucht werden, kann das Ofensystem länger anhaltend mit Arsen kontaminiert werden, so dass danach Arsen im Spurenbereich kaum bestimmt werden kann. Dazu sind unbedingt vor Beginn der eigentlichen Messungen Untersuchungen auf den gerätebedingten Blindwert durchzuführen. Ggf. sollte auch der Ersatz der Kontaktzylinder des Graphitrohrföfens in Erwägung gezogen werden.

5 Reagenzien, Testorganismen, Geräte

5.1 Blindwerte

Die Reinheit der verwendeten Reagenzien ist durch Messen von Reagenzienblindwerten auf geeignete Weise zu berücksichtigen. Der Arsen-Gehalt des Wassers und der Reagenzien muss im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein. Eine spezielle Blindwertproblematik besteht jedoch für Arsen im Vergleich zu anderen Elementen, die typischerweise mit der AAS bestimmt werden, nicht.

Bezüglich der Problematik der Kontamination von Chemikalien (Reagenzien) und des Verdünnungswassers mit Arsen gelten auch die Hinweise im **Kap. 4**.

5.2 Anforderungen an die Reinheit von Reagenzien

Über die im **Abschnitt 7.1** der Norm beschriebenen bestehen keine speziellen Anforderungen an die Reinheit der Reagenzien. Für eigentliche Spurenbestimmungen an Arsen ist das Graphitrohr-Verfahren nicht geeignet, so dass die Problematik einer mangelhaften Reinheit von Reagenzien in der Regel eher gering ist.

5.3 Verfügbarkeit von Reagenzien, Standard- und Referenzmaterialien

Im Handel sind von verschiedenen Herstellern Standardreferenzmaterialien (SRM) auf Basis verschiedener Wasserarten erhältlich, für die der Arsen-Gehalt zertifiziert ist. Gleichmaßen sind zertifizierte Materialien zur routinemäßigen Qualitätskontrolle (QC-Materialien) für die Arsenbestimmung erhältlich.

Für die Untersuchungen im Rahmen der Entwicklung der Norm wurden beispielsweise folgende **SRM** eingesetzt. Andere SRM als die hier genannten sind ebenfalls geeignet.

- Lieferant: z.B. INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS EUROPEAN COMMISSION DG JRC, Retieseweg, B - 2240 GEEL, <http://www.irmm.jrc.be>
- Artikel: z.B. **BCR-609** (Groundwater, low contents) Arsen: $1,20 \pm 0,12 \mu\text{g/l}$
BCR-610 (Groundwater, high contents) Arsen: $10,8 \pm 0,4 \mu\text{g/l}$

Für die Untersuchungen im Rahmen der Entwicklung der Norm wurden beispielsweise folgende zertifizierte **QC-Materialien** eingesetzt. Andere Materialien als die hier genannten sind ebenfalls geeignet.

- Hersteller: SPECTRAPURE STANDARDS AS (**SPS**), N-0677 Oslo, Norwegen
- Lieferant: z.B. PROMOCHEM AB, SE-523 22 Ulricehamn, Schweden
- Artikel: z.B. SPS-**SW2** (Surface Water, Level 2) Arsen: $50 \pm 0,3 \mu\text{g/l}$

Bei sonstigen Reagenzien und Chemikalien gibt es keine Besonderheiten bei der Beschaffung. Daher sei bezüglich der Bezugsquellen lediglich auf den allgemeinen Laborhandel verwiesen.

5.4 Haltbarkeit von Reagenzien

Die kommerziell erhältlichen Arsen-Standardlösungen ($1\ 000 \pm 2 \text{ mg/l}$) haben oft eine Haltbarkeit von mehr als 1 Jahr (ungeöffnet und bei vorschriftsmäßiger Lagerung). Im Einzelnen sind jedoch die vom Hersteller garantierten Angaben zu berücksichtigen.

Bezüglich der Haltbarkeit der oft verwendeten gebrauchsfertigen Modifier-Lösungen (siehe **Abschnitt 7.7.2** der Norm) sei ebenfalls auf die herstellereigenen Angaben auf den Gebinden verwiesen.

5.5 Testorganismen

Trifft für diese Norm nicht zu.

5.6 Trennphasen für die Chromatographie

Trifft für diese Norm nicht zu.

5.7 Geräte

Neben den allgemein üblichen Anforderungen an den Aufstellort und die optimalen Umgebungsbedingungen für Atomabsorptionsspektrometer sei darauf hingewiesen, dass für eine effiziente **Absaugung der Austrittsöffnung des Graphitrohrfens** Sorge zu tragen ist, um das Risiko der Kontamination der Raumluft mit Arsen und anderen Schwermetallen sowie insbesondere mit ätzender Salpetersäure zu minimieren. Ansonsten sei auf die Anforderungen der Gerätehersteller verwiesen.

5.8 Arbeitssicherheit und Umweltschutz

Die allgemeinen Bestimmungen zur Arbeitssicherheit und zum Umweltschutz sind zu beachten. Darauf wird hier jedoch im Einzelnen nicht weiter eingegangen, da keine besonderen Risiken in der Durchführung des hier beschriebenen Verfahrens gesehen werden.

Die besonderen Risiken, die bei der Anwendung von Aufschlussverfahren mit Überdruckbedingungen auftreten können, werden im **Abschnitt 10.2.3.2** der Norm beschrieben.

6 Probenahme und Probenvorbereitung

6.1 Probenahme

Zur Probenahme siehe die Verweisungen im **Abschnitt 9** der Norm. Insgesamt soll für die verschiedenen Arten der Probenahme in diversen Wasserarten auf die ausführlichen Informationen und Festlegungen in der Normenreihe ISO 5667 hingewiesen werden.

6.2 Probenstabilität und Probenkonservierung

Hinsichtlich der Probenaufbereitung zur Bestimmung des gelösten bzw. des gesamten Arsens sei auf die Ausführungen im **Abschnitt 10** der Norm hingewiesen.

Ergänzend soll angemerkt werden, dass zur Bestimmung des **gelösten Arsens (Abschnitt 10.1** der Norm) die Probe **direkt nach der Entnahme**, also noch vor Ort, durch einen Membranfilter mit einer effektiven Porenweite von 0,45 µm filtriert werden sollte, wenn mit einem erhöhten Gehalt an Eisen gerechnet werden muss. Durch die kaum zu vermeidende Anreicherung der Probe mit Sauerstoff findet ansonsten eine mehr oder weniger schnelle Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) statt und der Gehalt an gelöstem Arsen kann durch die Kopräzipitation von Arsen mit Eisen(III)-Oxidhydraten sinken. Werden im Labor Niederschläge in der Probe erkannt werden, muss die Probe erneut genommen und direkt vor Ort filtriert werden.

Nach der Probenaufbereitung sind die mit HNO₃ angesäuerten Proben in geeigneten Gefäßen über einen längeren Zeitraum auch bei Raumtemperatur stabil.

6.3 Arbeitssicherheit und Umweltschutz

Die allgemeinen Bestimmungen zur Arbeitssicherheit und zum Umweltschutz sind zu beachten. Darauf wird hier jedoch im Einzelnen nicht weiter eingegangen, da keine besonderen Risiken in der Durchführung des hier beschriebenen Verfahrens gesehen werden.

Es sei an dieser Stelle nur auf die vorsichtige Handhabung der **stark ätzenden konzentrierten Salpetersäure** bei Vor-Ort-Arbeiten hingewiesen (siehe **Abschnitt 10** der Norm). Wenn keine besonderen Anforderungen bestehen oder sonstige Gründe es nicht zulassen, wird empfohlen, die Proben erst unmittelbar nach Ankunft im Labor anzusäuern. Dies minimiert das Risiko von Verätzungen des Personals bei der Probenahme.

7 Durchführung

7.1 Probenvorbereitung

Die Bedingungen für eine Filtration der Proben werden im **Abschnitt 10.1** der Norm ausreichend beschrieben (siehe hierzu auch die besonderen Hinweise im **Kap. 6.2**).

Die Bedingungen für die Durchführung der verschiedenen Aufschluss-Varianten werden in **Abschnitt 10.2** der Norm beschrieben.

In der Literatur gibt es Hinweise auf besonders schwer aufschliessbare Arsenverbindungen (z.B. Arseno-Betaine). Wird mit der Anwesenheit solcher Verbindungen gerechnet, sind sorgfältige Voruntersuchungen zur Sicherstellung der geeigneten Aufschlussbedingungen durchzuführen.

7.2 Probenmessung

Die Messgeräteparameter wurden von den Arbeitskreismitgliedern gerätespezifisch anhand der Hinweise in den jeweiligen Gerätehandbüchern eingestellt und mit den üblichen Strategien optimiert. Zum Teil erfolgte dies mit einer geräteinternen Optimierungssoftware. Da die Optimierungs- und Messbedingungen einerseits gerätespezifisch sind und andererseits keine spezifischen Probleme auftreten, soll an dieser Stelle keine generelle Handlungsanweisung zur Probenmessung gegeben werden.

8 Ermittlung von Verfahrenskenndaten

8.1 Varianzenhomogenität

Im Arbeitsbereich von 2 bis 20 µg/l (s. **Kap. 2.2.2**) liegt üblicherweise eine Varianzenhomogenität vor. Bei erweiterten Arbeitsbereichen kann je nach Messbedingungen die Varianzenhomogenität verloren gehen. Dies ist vom Anwender mit geeigneten Berechnungsverfahren zu prüfen. Es wird darauf hingewiesen, dass im Rahmen einer Akkreditierung des Laboratoriums nach DIN EN ISO/IEC 17025 gefordert wird, dass Berechnungsprogramme, insbesondere selbst erstellte Kalkulationstabellen (z.B. in EXCEL) validiert werden müssen. Dies kann beispielsweise mit Hilfe von Testdatensätzen geschehen (siehe hierzu z.B. DIN 32645).

8.2 Linearitätsprüfung

Im Arbeitsbereich von 2 bis 25 µg/l (s. **Kap. 2.2.2**) werden üblicherweise lineare Funktionen erhalten. Dies ist jedoch vom Anwender der Norm bei Basiskalibrierungen nach DIN 38402-51 im Einzelfall zu ermitteln und zu dokumentieren. Die Prüfungen auf Linearität des Verfahrens wurden mit dem Anpassungstest nach MANDEL durchgeführt.

Liegt keine lineare Funktion vor, erlaubt die Norm auch die Auswertung der Daten mit nicht-linearen Kalibrierfunktionen zweiten Grades nach DIN ISO 8466-2. Bei einem Arbeitsbereich bis 50 µg/l waren die Anpassungsfunktionen in der Regel quadratisch.

8.3 Art der Kalibrierung

Die Norm sieht für die Kalibrierung des Verfahrens das Standardkalibrierverfahren sowie das Verfahren zur Standardaddition vor. Die Eignung der jeweiligen Kalibrationsart für die zu untersuchenden Proben ist vom Anwender zu prüfen (s. **Abschnitte 11.2** bzw. **11.3** der Norm). Es wird darauf hingewiesen, dass im Validierungsringversuch mit dem Standardadditionsverfahren außer beim Abwasser in den weiteren Matrices etwas schlechtere Verfahrenskenndaten erhalten wurden (s. **Kap. 12.9**). Daher sollte dieses Verfahren nur angewendet werden, wenn die Matrix es erfordert.

In der Praxis wurden für die Erstellung der Kalibrierfunktionen üblicherweise kommerziell über verschiedene Hersteller erhältliche Standard (z. B. $1\ 000 \pm 2$ mg/l) verwendet.

Hinsichtlich der kalibrierten Arbeitsbereiche der beiden Verfahren siehe **Kap. 2.2.2**.

8.4 Kalibriersubstanzen

Siehe hierzu die Hinweise in **Kap. 5.3**.

8.5 Kalibrierdaten und –funktion

Als Anhaltspunkt für den Anwender der Norm soll in der folgenden **Tabelle 1** ein Beispiel für Rohdaten gegeben werden, aus denen eine lineare Kalibrierfunktion und nachfolgend weitere Kenndaten (s. **Kap. 8.6**) berechnet wurden.

Tabelle 1 Rohdaten der Arsenbestimmung mit GF-AAS zur Berechnung der linearen Kalibrierfunktion und weiterer Kenndaten

| Arsen-Konzentration [µg/l] | Peak-Area (bei 193,7 nm) |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1,0 | 0,0059 |
| 2,0 | 0,0116 |
| 5,0 | 0,0266 |
| 7,5 | 0,0399 |
| 10,0 | 0,0512 |
| 12,5 | 0,064 |
| 15,0 | 0,0756 |
| 17,5 | 0,0882 |
| 20,0 | 0,1004 |
| 22,5 | 0,1130 |
| 25,0 | 0,1254 |

Kalibrierfunktion:

$$\rho(\text{As}) = \frac{(A_s - A_{\text{SO}}) - 0,0017559}{0,0049455} \quad (1)$$

$$r^2 = 0,9998699$$

Dabei ist:

$\rho(\text{As})$ die Massenkonzentration der Wasserprobe an Arsen, in Mikrogramm je Liter (µg/l);

A_s die zeitintegrierte Extinktion der Messlösung;

A_{SO} die zeitintegrierte Extinktion der Probenblindwertlösung;

r^2 Korrelationskoeffizient

8.6 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Entwicklung der Norm wurden bei Kalibrierexperimenten gemäß DIN 38402-51 beispielsweise folgende Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gemäß DIN 32645 erhalten (Daten siehe **Kap. 8.5**).

Die relative Ergebnisunsicherheit wurde dabei mit einem **k-Wert** von **3** auf 33,33 % festgesetzt:

- Nachweisgrenze (XN) = 0,2082 µg/l
- Erfassungsgrenze (XE)= 0,4164 µg/l
- **Bestimmungsgrenze (XB) = 0,7628 µg/l**

Angesichts der Tatsache, daß die oben angegebenen Kenngrößen in gewissen Grenzen laborspezifisch sind, sind mit anderen AAS-Systemen und/oder in anderen Laboratorien leicht nach oben bzw. unten abweichende Werte möglich.

8.7 Rekalibrierung

In der Routine wird typischerweise mindestens arbeitstäglich zu Beginn der Messungen eine Arbeitskalibrierung mit 3 bis 5 Kalibrierpunkten ausgeführt. Die Arbeitskalibrierung ist bezüglich der Gültigkeit der Kenndaten mit der Basiskalibrierung (10-Punkt-Kalibrierung) zu vergleichen. Liegt die Arbeitskalibrierung außerhalb der Gültigkeit der Basiskalibrierung, so ist der Grund dafür zu ermitteln und es ist ggf. eine neue Basiskalibrierung anzufertigen, wenn sich die Messbedingungen anhaltend geändert haben.

Die Stabilität der arbeitstäglichen Kalibrierung liegt im für die GF-AAS üblichen Bereich. Insofern hat der Anwender der Norm auf Basis von Erfahrungswerten aus anderen Methoden zu entscheiden, ob und wie oft innerhalb eine Messserie zu rekalibrieren ist (z.B. nach je 20 Proben).

9 Untersuchungen zur Richtigkeit

9.1 Referenzmaterial

Zur Kontrolle der Richtigkeit wurden von den Arbeitskreismitgliedern verschiedene SRM und QC-Materialien eingesetzt (Beispiele s. **Kapitel 5**).

9.2 Aufstockverfahren

Aufstockversuche im Rahmen der Prüfung der Richtigkeit der Messungen wurden mit allen gängigen Matrices (Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasser) durchgeführt. Matrices mit extremer organischer Belastung wie z.B. Deponiesickerwässer wurden jedoch nicht untersucht.

9.3 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsraten lagen bei den Voruntersuchungen zur Richtigkeit im Allgemeinen zwischen **90 und 110 %** und damit in einem Bereich, der sich auch im Validierungsringversuch (s. **Kap. 12**) bestätigte.

9.4 Vergleich mit Ergebnissen anderer Analysenverfahren

Die im Graphitrohrverfahren erzielten Richtigkeiten der Messwerte sind mit denen, die mit dem Hydridverfahren für Arsen erzielt werden können, durchaus vergleichbar. Der Vorteil des Hydridverfahrens liegt in der höheren Empfindlichkeit (ca. Faktor 10) begründet.

10 Untersuchungen zur Präzision

10.1 Art der verwendeten Proben

Untersuchungen zur Wiederholpräzision der Daten wurden systematisch im Wesentlichen beim Validierungsringversuch erhalten. Die untersuchten Probenmatrices waren in dem Rahmen ein Arsen-Standard, ein Trink-, ein Oberflächen- sowie ein Abwasser (siehe **Kap. 12.4**).

10.2 Statistische Auswertung

Untersuchungen zur Wiederholpräzision der Daten wurden systematisch im Wesentlichen beim Validierungsringversuch erhalten. In dem Rahmen sei auf die Ergebnisse der statistischen Auswertung im **Kap. 12** hingewiesen.

11 Robustheit

Siehe hierzu die Ausführungen im **Kap. 8.7**. Ansonsten wurden im Rahmen der Entwicklung des Verfahrens keine speziellen Untersuchungen zur Robustheit durchgeführt.

12 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

12.1 Rahmendaten zu den Ringversuchen

Im September 2003 wurde für die Validierung der Normen für Arsen mit Graphitrohr-AAS (DIN 38405-35) und Zink mit Flammen-AAS (DIN 38406-33) ein gemeinsamer Ringversuch vom IWW in Kooperation mit dem Institut Fresenius – Chemische und Biologische Laboratorien AG (GORBAUCH, BROCKMANN) durchgeführt.

Für den Ringversuch hatten sich insgesamt 47 Teilnehmer angemeldet, wovon 41 am Teilringversuch für Arsen mitgemacht haben. Von **allen 41 Teilnehmern** wurden Ergebnisse abgegeben, die jedoch in einigen Fällen wegen Unzulänglichkeiten bei der Richtigkeit bzw. Präzision der Messung des mitgelieferten Kontrollstandards nicht in die statistische Auswertung eingingen (siehe Anlage „**Auswertung A42 Arsen-Grafiken final**“).

Die statistische Auswertung der Daten gemäß DIN 38 402-42 wurde von DONNEVERT von der FACHHOCHSCHULE GIESSEN-FRIEDBERG vorgenommen. Bei dem Ringversuch wurden insgesamt sehr gute Ergebnisse erzielt. Weitere Erläuterungen zum Ringversuch sowie eine Tabelle mit den Verfahrenskenndaten sind der **Anlage „Auswertung A42 Arsen-Grafiken final“** bzw. „**Auswertung A42 Arsen-Tab final**“ zu entnehmen.

12.2 Analyisierte Parameter

Mit dem Verfahren wird nur Arsen erfasst (siehe **Kapitel 2.1**).

12.3 Verwendete Referenzmaterialien

Im Ringversuch wurden die verwendeten Realproben (s. **Kap. 12.4**) mit handelsüblichen Arsen-Standardlösungen ($1\ 000 \pm 2$ mg/l) aufgestockt (siehe auch **Kap. 5**).

12.4 Untersuchte Matrices

Im Validierungsringversuch wurden folgende Matrices untersucht:

1. Kontrollstandard **Probe 0** (Deionat)
2. Trinkwasser **Probe 1** (öffentliche Wasserversorgung Taunusstein)
3. Oberflächenwasser **Probe 2** (Main)
4. Abwasser **Probe 3** (industrielles Abwasser, Kläranlagenablauf)

12.5 Untersuchte Konzentrationsniveaus

Die im Ringversuch untersuchten Konzentrationsniveaus sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Siehe auch die beiliegende Auswertetabelle, „**Auswertung A42 Arsen-Tab final**“.

Tabelle 2 Arsen-Konzentrationen der im Ringversuch untersuchten Proben

| Probe | Matrix | Mittelwert [µg/l] | Sollwert [µg/l] |
|-------|-------------------|----------------------|--------------------|
| 0 | Kontrollstandard | 5,2 | 5,0 |
| 1 | Trinkwasser | 3,1 | 2,85 |
| 2 | Oberflächenwasser | 18,5 | 17,7 |
| 3 | Abwasser | 121 | 117 |

12.6 Ausreißerquote

Bezüglich der im Ringversuche erhaltenen Verfahrenskennndaten sei auf die Auswertetabelle verwiesen, die dem Dokument beiliegt (s. „**Auswertung A42 Arsen-Tab final**“).

Es wird darauf hingewiesen, dass vor der statistischen Auswertung besondere Ausschlusskriterien angewandt wurden. Die Ausschlusskriterien für die Mindest-Richtigkeit wurde auf +/- 15 % vom Gesamt- Mittelwert gesetzt. Zusätzlich wurde eine Mindestpräzision von 20% (1s) gefordert (s. „**Auswertung A42 Arsen-Grafiken final**“).

12.7 Wiederholvariationskoeffizient

Bezüglich der im Ringversuche erhaltenen Verfahrenskennndaten sei auf die Auswertetabelle verwiesen, die dem Dokument beiliegt (s. „**Auswertung A42 Arsen-Tab final**“).

12.8 Vergleichsvariationskoeffizient

Bezüglich der im Ringversuche erhaltenen Verfahrenskenndaten sei auf die Auswertetabelle verwiesen, die dem Dokument beiliegt (s. „**Auswertung A42 Arsen-Tab final**“).

12.9 Vergleich der Ergebnisse verschiedener Verfahrensvarianten

Es wurde bei der Auswertung des Ringversuchs festgestellt, dass die Verfahrenskenndaten für das Standardadditionsverfahren außer beim Abwasser in den anderen Matrices signifikant leicht schlechter waren, als für das Standardkalibrierverfahren (s. „**Auswertung A42 Arsen-Tab final**“). Bei den unproblematischeren Matrices überwiegt offenbar der die Streuung der Daten vergrößernde Einfluss der zusätzlichen Arbeitsschritte (z.B. Pipettierschritte und Messung mehrerer Proben) die grundsätzlichen Vorteile der Standardaddition. Dies sollte bei der Planung der Messungen entsprechend berücksichtigt werden.

13 Messunsicherheit

13.1 Art der Messunsicherheit

Die Messunsicherheit sollte als **erweiterte Messunsicherheit** (U) angegeben werden.

$$U = k \cdot u(x_i) \quad (2)$$

Dabei ist:

- U Die erweiterte Messunsicherheit;
- K Erweiterungsfaktor, hier gleich 2 (entsprechend 95 % Vertrauensbereich)
- $u(x_i)$ Standard-Messunsicherheit

13.2 Beispielergebnis

Unter Berücksichtigung der Richtigkeit und Präzision der Messung von SRM für Arsen (siehe **Kap. 5.3**) wurden von einigen Arbeitskreismitgliedern unter zusätzlicher Berücksichtigung der Unsicherheit des Gehaltsangabe im Referenzmaterial folgende erweiterte Messunsicherheiten (U) erhalten.

U = 6,2 bis 10,7 %

Es wird darauf hingewiesen, dass die Messunsicherheiten laborspezifisch und daher nicht zu verallgemeinern sind. Sie dienen an dieser Stelle lediglich zur Orientierung für den Anwender der Norm und ersetzen nicht die notwendigen eigenen Messungen bei der Etablierung des Verfahrens.

Außerdem wird darauf hingewiesen, dass weitere Komponenten, die zum Messunsicherheitsbudget beitragen (z.B. die Probenahme) die Messunsicherheit erheblich erhöhen können.

14 Auswertung

14.1 Identifizierungskriterien

Als Identifizierungskriterium dient – wie in der Atomabsorptionsspektrometrie üblich – ausschließlich die elementspezifische Wellenlänge des Arsens, die von der Strahlungsquelle spezifisch ausgesendet bzw. vom Detektor durch einen Monochromator spezifisch selektiert wird. Im Falle dieser Norm ist das Identifizierungskriterium die Wellenlänge 193,7 nm.

14.2 Berechnung und Angabe des Ergebnisses

Die Berechnung erfolgt durch Anwendung der einer typischerweise linearen Funktion mit Achsenabschnitt. Die Berechnungen werden in aller Regel durch die Software der Geräte vorgenommen. Aus diesen beiden Gründen wird auf die Herleitung der Formel sowie ein Zahlenbeispiel an dieser Stelle verzichtet.

15 Literatur

- [1] Welz, B.; Sperling, M.: Atomabsorptionsspektrometrie, 4. Auflage Verlag Wiley-VCH, Weinheim 1997
- [2] Schlemmer, G.; Radziuk, B.: Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, A Laboratory Guide, Birkhäuser Verlag, Basel 1999

Anlage 1 zum Validierungsdokument DIN 38405-35

Arbeitskreis: NAW I.3/UA 1/AK 11 „Atomspektrometrische Verfahren“
Mitgliederliste (Stand: Januar 2004)

| Lf. Nr. | Name, Vorname, Titel | Entsendende Stelle (Firma, Adresse) | Telefon Telefax | Unterschrift |
|---------|--|---|--|--------------|
| 1. | ANDERSEN, Frank | BAYER INDUSTRY SERVICES - BIS Gebäude O 13 51368 Leverkusen | T.: 0214/30-71191 F.: 0214/30-62913 E: Frank. Andersen.FA@bayerindustry.de | |
| 2. | BERGHOLZ, Jürgen Dr. | HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE - DEZERNAT III/1 Rheingaustraße 186 65203 Wiesbaden | T.: 0611/6939-383 F.: 0611/6939-333 E: J.Bergholz@hlug.de | |
| 3. | BORCHERS, Ulrich Dr. - Obmann - | IWW RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSERFORSCHUNG GEMEINN. GMBH Moritzstr. 26 45476 Mülheim an der Ruhr | T.: 0208/40303-210 F.: 0208/40303-80 E: U.Borchers@IWW-online.de | |
| 4. | BROCKMANN, Andreas Dr. - Gast - | INSTITUT FRESENIUS - CHEMISCHE UND BIOLOGISCHE LABORATORIEN GMBH Im Maisel 14 65232 Taunusstein-Neuhof | T.: 06128/744-208 F.: 06128/744-205 E: Brockmann@rud.fresenius.com | |
| 5. | FORSTER, Gottfried Dipl.-Ing. -stellv. Obmann- | BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT Lazarettstraße 67 80636 München | T.: 089/9214-1273 F.: 089/9214-1686 E: Gottfried.Forster@LFW.bayern.de | |
| 6. | GIRGENRATH, Rolf | INFRACOR GMBH ANALYTISCH TECHNISCHE SERVICES (AS) Gebäude 145/PB 15 45764 Marl | T.: 02365/49-86179 F.: 02365/49-4125 E: rolf.girgenrath@infracor.de | |
| 7. | GLOMB, Andrea Dipl.-Chem. | ANALYTIK JENA AG Konrad-Zuse-Str. 1 7745 Jena | T.: 03641/77-7101 F.: 03641/77-9279 E: a.glomb@analytik-jena.de | |
| 8. | GORBAUCH, H. Dipl.-Ing. - Altmitglied - | INSTITUT FRESENIUS - CHEMISCHE UND BIOLOGISCHE LABORATORIEN GMBH Im Maisel 14 65232 Taunusstein | T.: 06128/744- F.: 06128/744-205 E: | |
| 9. | HEIN, Hubert | MIKROANALYTISCHES LABOR HEIN Am Steinchen 4 63776 Mömbris | T.: 06029/995426 F.: 06029/995428 E: Hubert.Hein@gmx.de | |

| Lf. Nr. | Name, Vorname, Titel | Entsendende Stelle (Firma, Adresse) | Telefon Telefax | Unterschrift |
|---------|--|---|--|--------------|
| 10. | JANSEN, Kay Dipl.- Ing. | RUHRVERBAND Kronprinzenstr. 37 45128 Essen | T.: 0201/178-2851 F.: 0201/178-2705 E: kja@ruhrverband.de | |
| 11. | OPPERMANN, Uwe Dipl.-Min. - Gast - | SHIMADZU DEUTSCHLAND GMBH Albert-Hahn-Str. 6-10 47269 Duisburg | T.: 0203/7687-423 F.: 0203/766625 E: uo@shimadzu.de | |
| 12. | POHL, Barbara Dr. | MARKETING UND SCIENTIFIC SERVICES Arheilger Weg 2 64331 Weiterstadt | T.: 06150/53689 F.: 06150/590303 E: barbara.pohl@mass-pohl.de | |
| 13. | RUHNKE, Gisela | LANDESUNTERSUCHUNGSAMT INSTITUT FÜR LEBENSMITTELCHEMIE Nikolaus-von-Weis.Str. 1 67346 Speyer | T.: 06232/6521-59 F.: 06232/6521-95 E: gisela.ruhnke@lua.rlp.de | |
| 14. | SCHLEMMER, Gerhard Dr. | AJ ÜBERLINGEN GMBH Askaniaweg 4 88662 Überlingen | T.: 07551/3080-101 F.: 07551/3080-199 E: G.Schlemmer@AJUeberlingen.de | |
| 15. | SCHOCH, Claus | LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN- WESTFALEN - DEZERNAT 332.1 Auf dem Draap 25 40221 Düsseldorf | T.: 0201/7995-2317 F.: 0201/7995-2425 E: claus.schoch@LUA.NRW.de | |
| 16. | SCHOEMAKER, Bernhard | WASSERGEWINNUNG ESSEN GMBH LABORATORIUM Langenberger Straße 306 45117 Essen | T.: 0201/800-2760 F.: 0201/800-2708 E: bs@stadtwerke-essen.de | |
| 17. | SENGUTTA, Ulf Dipl.-Chem. | CEM MIKROWELLEN-ANALYSENTECHNIK Carl-Friedrich-Gauß-Str. 9 47475 Kamp-Lintfort | T.: 02842/9644-24 F.: 02842/9644-14 E: Ulf.Sengutta@cem.com | |
| 18. | STEEG, Ute | VARIAN DEUTSCHLAND GMBH Alsfelder Straße 6 64289 Darmstadt | T.: 06151/703-289 F.: 06151/703-335 E: ute.steeg@VarianInc.com | |
| 19. | STEPPUHN, Gabriele Dipl.-Chem. | BUNDESANSTALT FÜR GEWÄSSERKUNDE Postfach 200253 56002 Koblenz | T.: 0261/1306-5189 F.: 0261/1306-5363 E: steppuhn@bafg.de | |
| 20. | WELZ, Bernhard Prof. Dr. | DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA UFSC UNIVERSIDADE FEDERAL DE ST. CATARINA 88040-900 Florianopolis S.C., Brasil | T.: 0055 4833/19-219 F.: 0055 4833/19-711 E: wbernard@matrix.com.br | |
| 21. | | | T.: F.: E.: | |

Ringversuch zur Validierung der Methode zur Bestimmung von Arsen mit Graphitrohr-AAS (E DIN 38405-35:2001-01)

1 Standardkalibrierverfahren

1.1 Auswertung vor Anwendung der Ausschlusskriterien:

- ✓ Mindest-Richtigkeit 15 % und
- ✓ Mindest-Präzision (1s!) 20 %

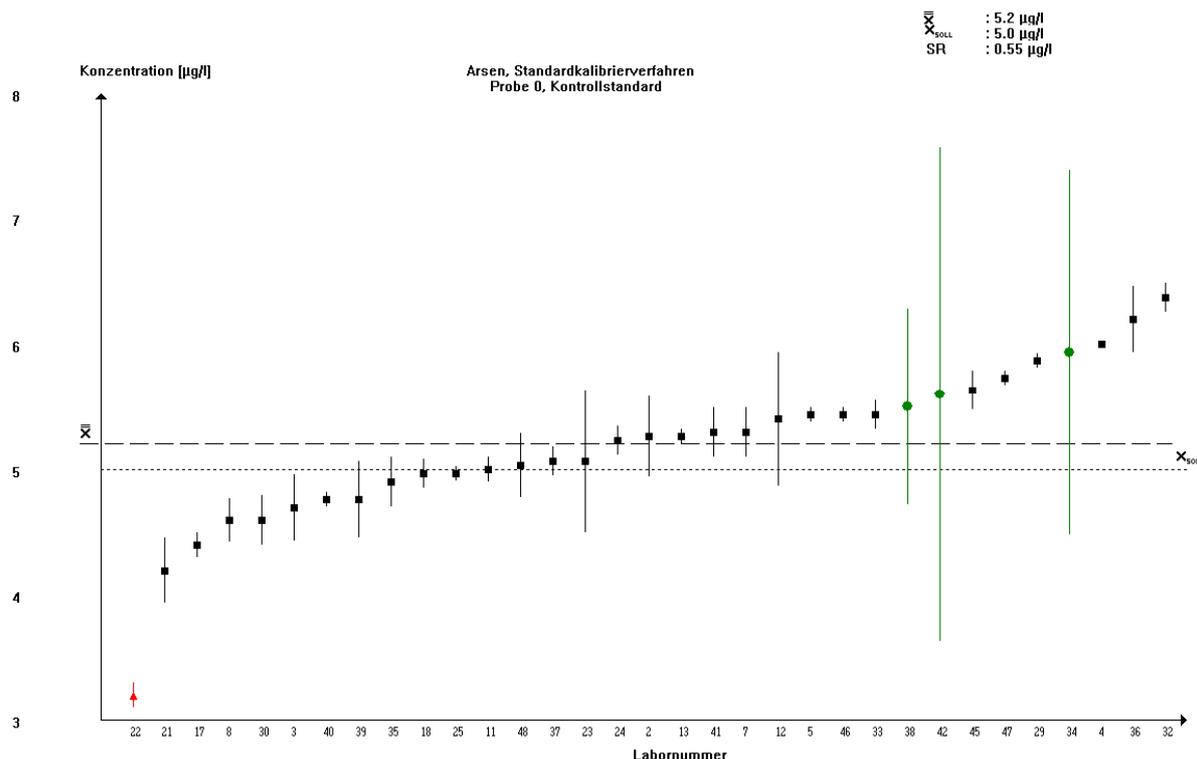


Bild 1: Probe 0, Standardkalibrierverfahren, Auswertung vor Ausschluss von Laboratorien

Aufgrund eines Beschlusses des Arbeitskreises DIN NAW I.3 UA6 ad hoc AK „Ringversuche zur Methodvalidierung“ werden neuerdings bei Methodvalidierungsringversuchen Datensätze von Teilnehmern vor der statistischen Auswertung des Ringversuchs ausgesondert, die bezüglich der Richtigkeit (und ggf. der Präzision) nicht gewissen Mindestanforderungen genügen, die vom jeweiligen Arbeitskreis im Vorfeld definiert worden sind. Es wird davon ausgegangen, dass die zu validierende Methode insoweit robust ist, dass bei der Messung von matrixfreien Standards (hier: Kontrollprobe 0) keine unüblich großen Richtigkeitsabweichungen auftreten sollten. Wenn das doch der Fall ist, wird angenommen, dass der Teilnehmer zum Ringversuchstermin die Methode nicht zuverlässig beherrscht hat.

Aufgrund der o.a. Ausschlusskriterien wurden bei diesem Ringversuch beim Standardkalibrierverfahren folgende Laboratorien ausgeschlossen:

- **Labor 21, 22, 32 und 36** wegen zu geringer Richtigkeit, d.h. Mittelwerte außerhalb des zulässigen Wertebereiches Gesamtmittelwert $\pm 15\%$ ($5,2 \mu\text{g/l} \pm 0,8 \mu\text{g/l}$),
- **Labor 34 und 42** wegen mangelhafter Präzision, d.h. Standardabweichung $> 20\%$ des Gesamtmittelwertes ($s > 1 \mu\text{g/l}$).

1.2 Auswertung **nach** Ausschluss der Laboratorien, die die Ausschlusskriterien nicht erfüllen

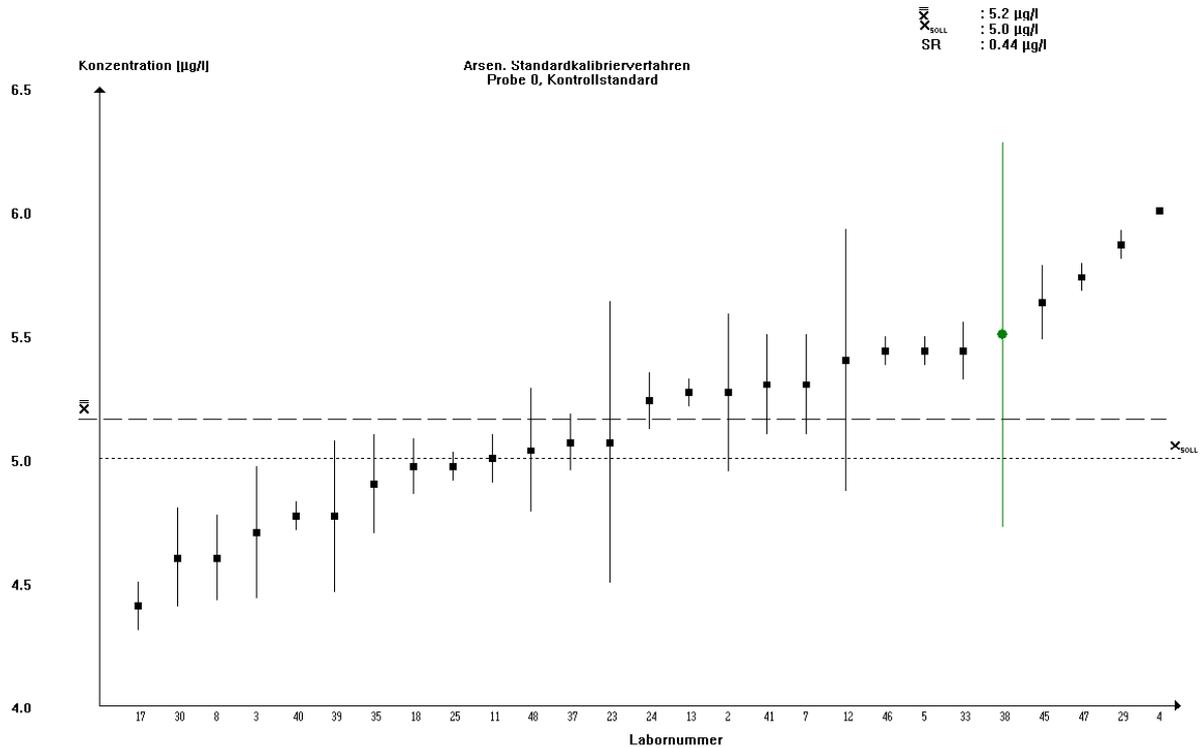


Bild 2: Probe 0, Standardkalibrierverfahren

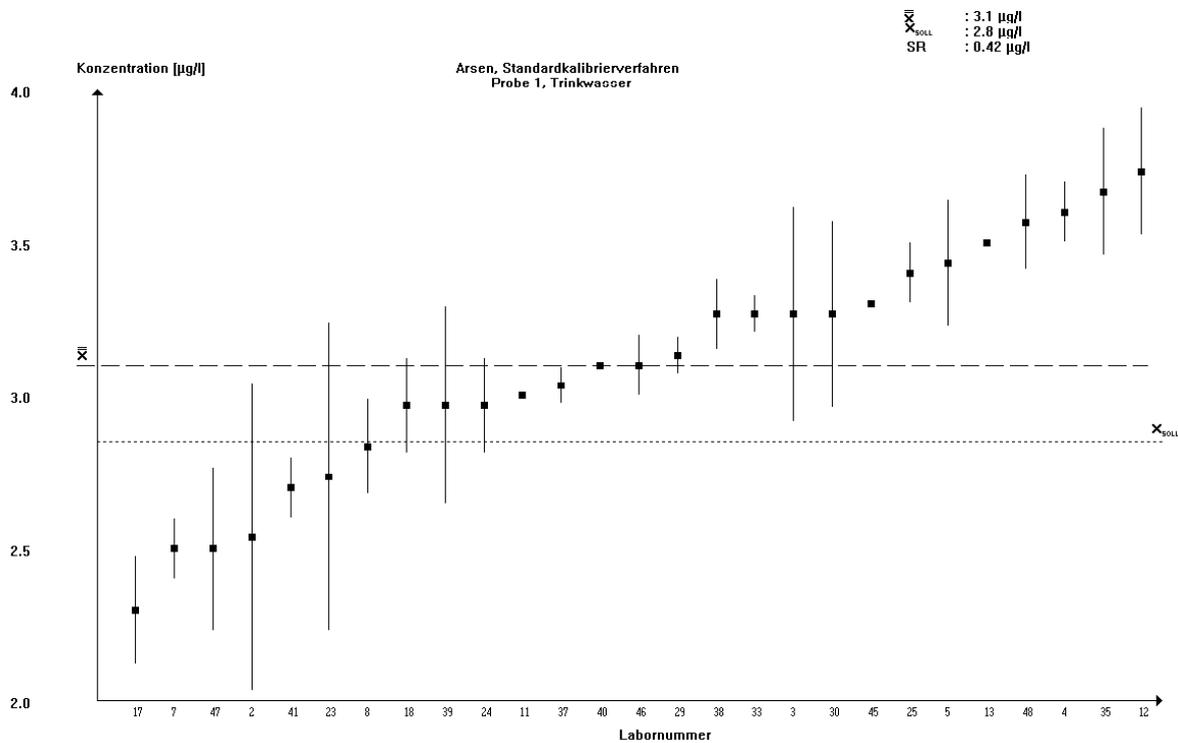


Bild 3: Probe 1, Standardkalibrierverfahren

\bar{x} : 18.5 µg/l
 x_{SOLL} : 17.7 µg/l
 SR : 1.48 µg/l

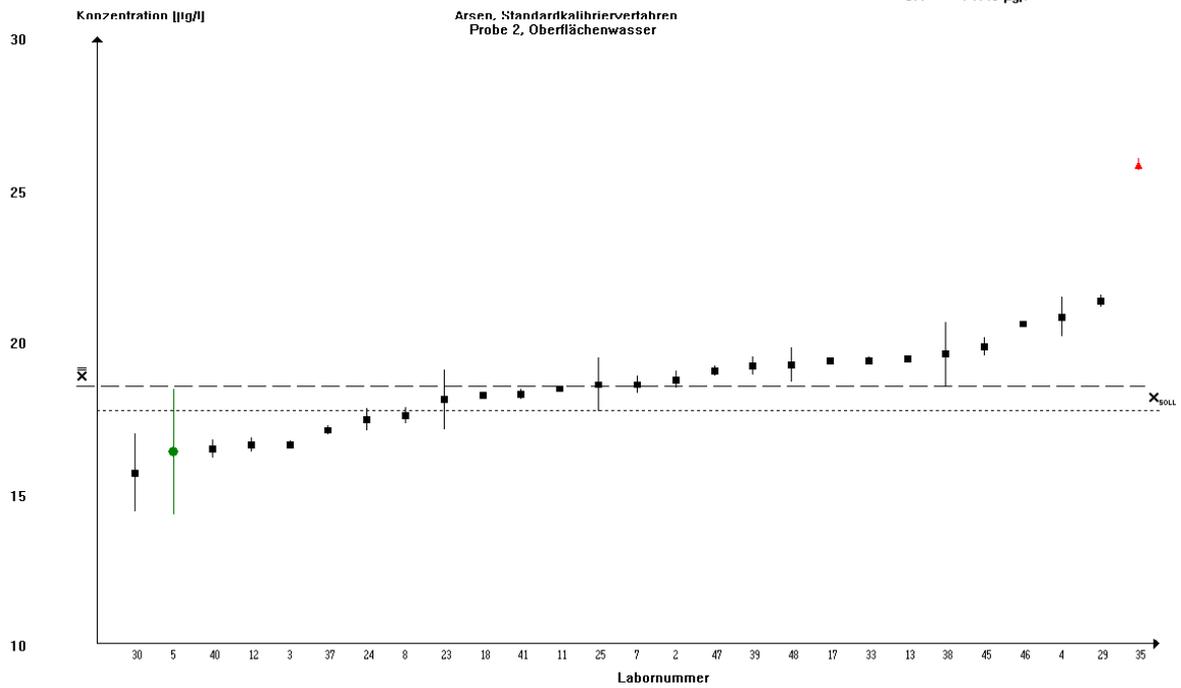


Bild 4: Probe 2, Standardkalibrierverfahren

\bar{x} : 121 µg/l
 x_{SOLL} : 117 µg/l
 SR : 14.9 µg/l

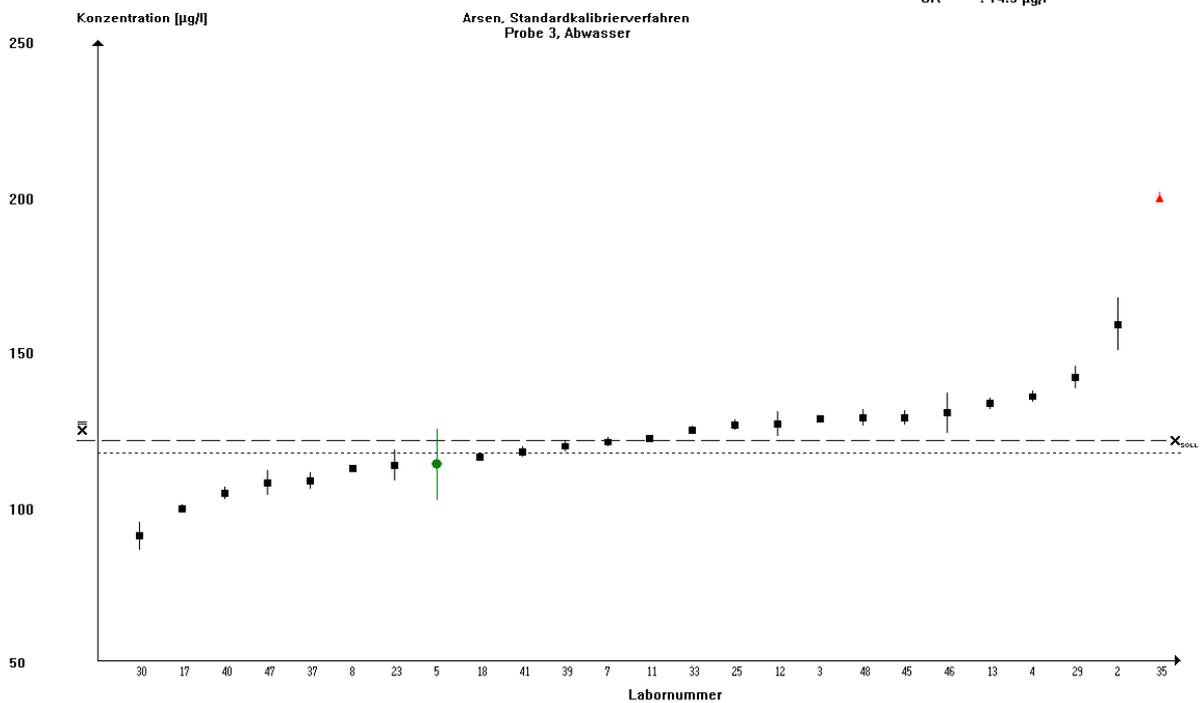


Bild 5: Probe 3, Standardkalibrierverfahren

2 Standardadditionsverfahren

2.1 Auswertung vor Anwendung der Ausschlusskriterien

- ✓ Mindest-Richtigkeit 15 % und
- ✓ Mindest-Präzision (1s!) 20 %

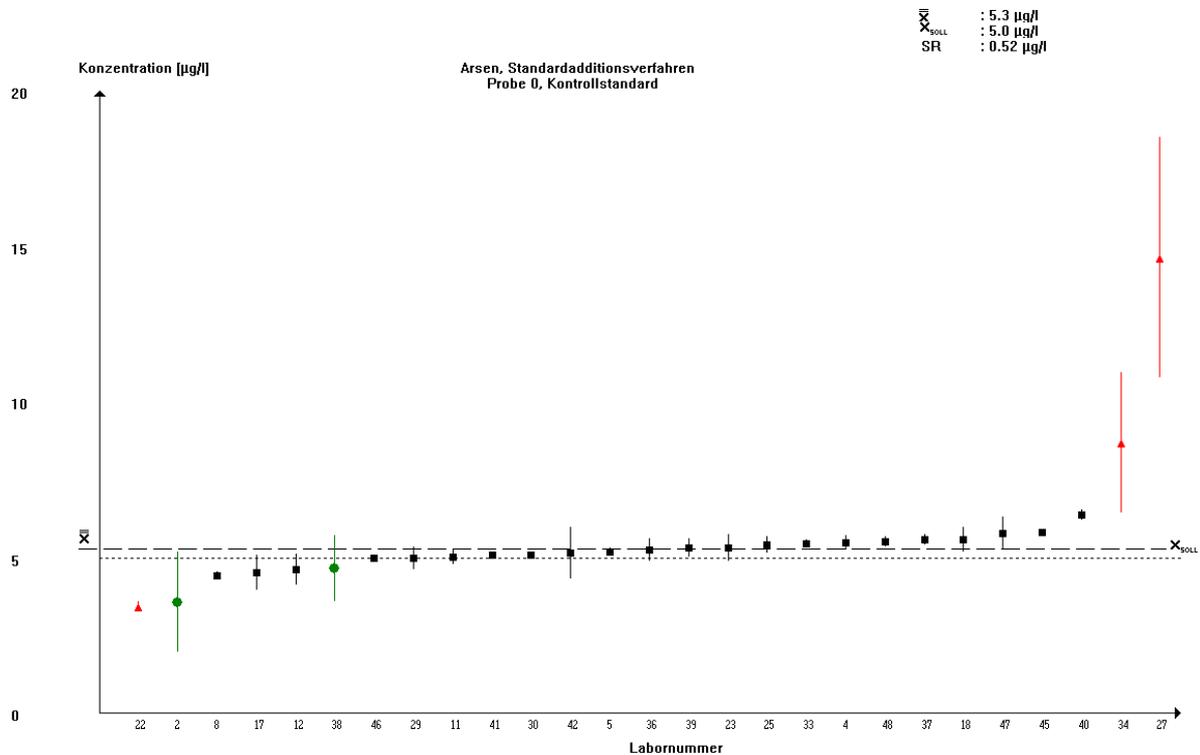


Bild 6: Probe 0, Standardadditionsverfahren, Auswertung vor Ausschluss von Laboratorien

Aufgrund der Ausschlusskriterien wurden beim Standardadditionsverfahren folgende Laboratorien ausgeschlossen:

- **Labor 2, 22, 27, 34 und 40** wegen zu geringer Richtigkeit, d.h. Mittelwerte außerhalb des zulässigen Wertebereiches Gesamtmittelwert $\pm 15\%$ ($5,2 \mu\text{g/l} \pm 0,8 \mu\text{g/l}$),
- **Labor 38** wegen mangelhafter Präzision, d.h. Standardabweichung $> 20\%$ des Gesamtmittelwertes ($s > 1 \mu\text{g/l}$).

2.2 Auswertung **nach** Ausschluss der Laboratorien, die die Ausschlusskriterien nicht erfüllen

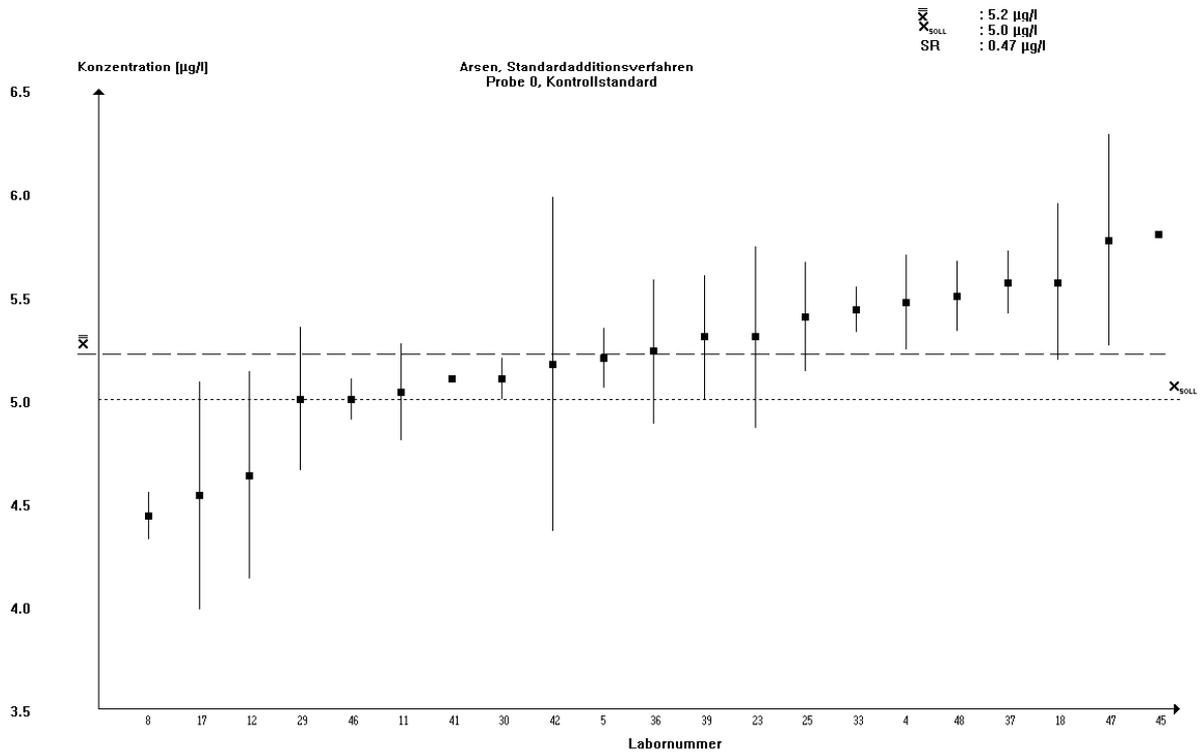


Bild 7: Probe 0, Standardadditionsverfahren

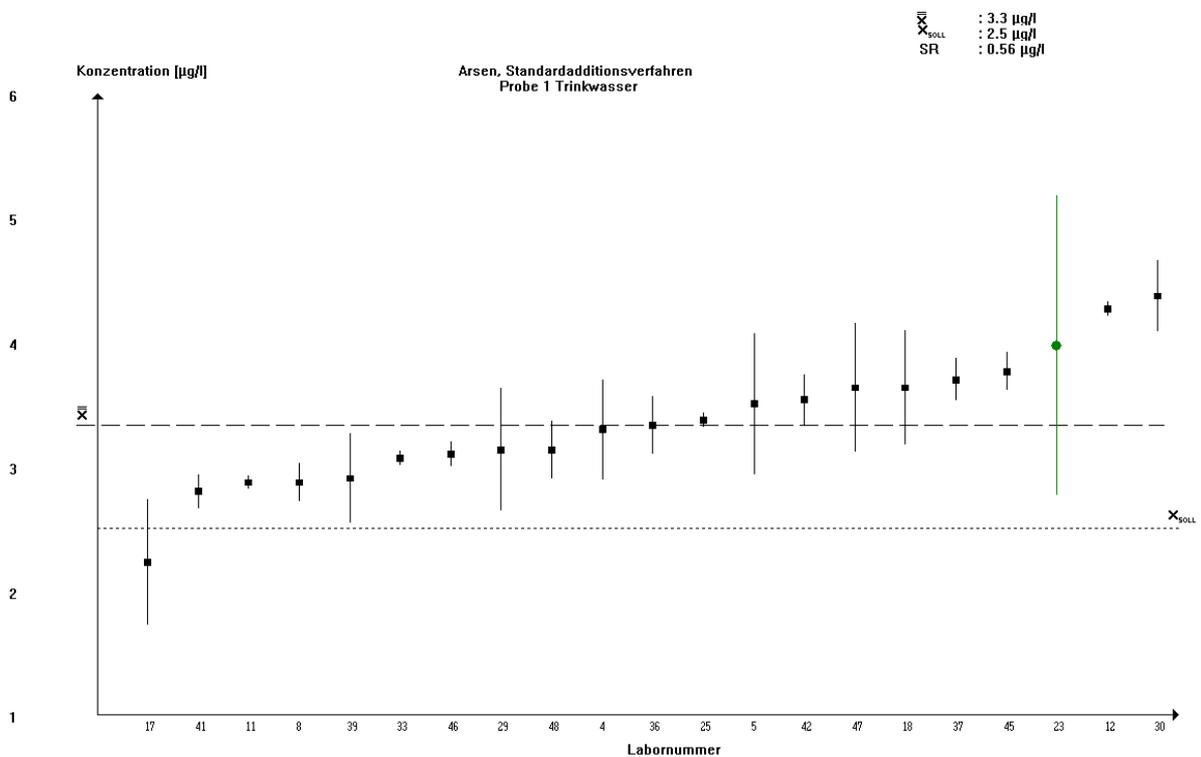


Bild 8: Probe 1, Standardadditionsverfahren

\bar{x} : 19.0 µg/l
 x_{SOLL} : 16.7 µg/l
 SR : 1.40 µg/l

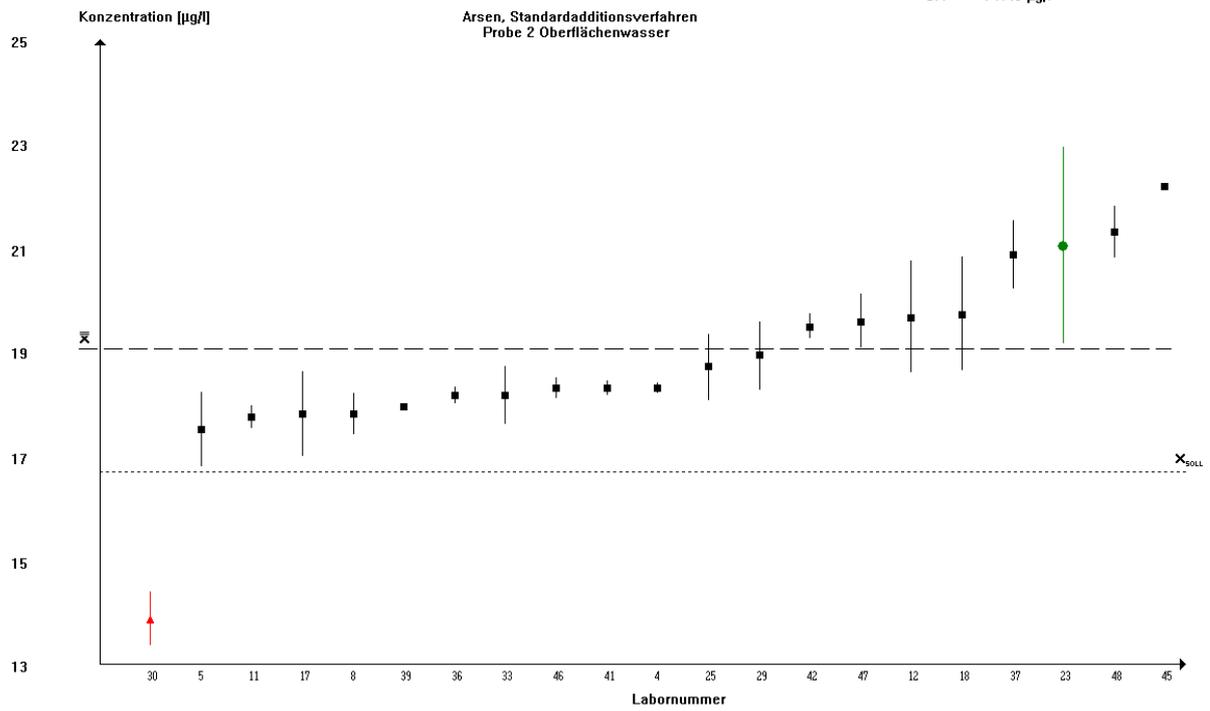


Bild 9: Probe 2, Standardadditionsverfahren

\bar{x} : 122 µg/l
 x_{SOLL} : 117 µg/l
 SR : 14.2 µg/l

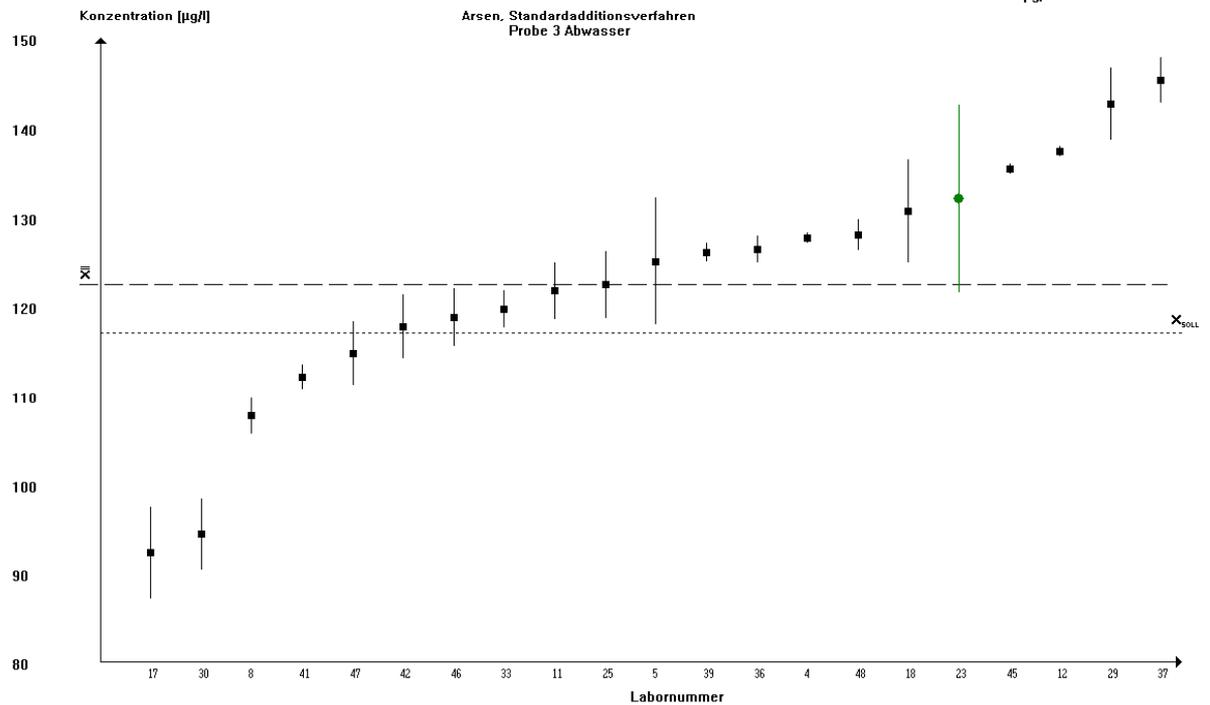


Bild 10: Probe 3, Standardadditionsverfahren

Ringversuch zur Validierung der Methode zur Bestimmung von *Arsen mit Graphitrohr-AAS* (E DIN 38405-35:2001-01)

Verfahrenskenndaten nach DIN 38402-42 / ISO 5725-2
(Ausschlusskriterien: Richtigkeit $\pm 15\%$ vom Gesamtmittelwert, Präzision $1s > 20\%$)

(alle Massenkonzentrationen in $\mu\text{g/l}$)

| Methoden | Probe | Matrix | L | N | NAP (%) | \bar{x} | x_{soll} | WFR (%) | s_R | V_R (%) | s_r | V_r (%) |
|----------------------------|-------|-------------------|----|----|---------|-----------|-------------------|---------|-------|-----------|-------|-----------|
| Standardkalibrierverfahren | 0 | Kontrollstandard | 26 | 78 | 3,7 | 5,2 | 5,0 | 103,2 | 0,44 | 8,5 | 0,22 | 4,2 |
| | 1 | Trinkwasser | 27 | 81 | 0,0 | 3,1 | 2,85 | 108,7 | 0,42 | 13,6 | 0,21 | 6,9 |
| | 2 | Oberflächenwasser | 25 | 75 | 7,4 | 18,5 | 17,7 | 104,8 | 1,48 | 8,0 | 0,49 | 2,7 |
| | 3 | Abwasser | 23 | 69 | 8,0 | 121 | 117 | 104,0 | 14,9 | 12,3 | 3,3 | 2,7 |
| Standardadditionsverfahren | 0 | Kontrollstandard | 21 | 61 | 0,0 | 5,2 | 5,0 | 104,4 | 0,47 | 9,0 | 0,35 | 6,7 |
| | 1 | Trinkwasser | 20 | 58 | 4,9 | 3,3 | 2,85 | 116,9 | 0,56 | 16,9 | 0,30 | 9,2 |
| | 2 | Oberflächenwasser | 19 | 54 | 10,0 | 19,0 | 17,7 | 107,5 | 1,40 | 7,3 | 0,57 | 3,0 |
| | 3 | Abwasser | 20 | 58 | 4,9 | 122 | 117 | 105,0 | 14,2 | 11,6 | 3,2 | 2,6 |

- L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
 N Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
 NAP Ausreißeranteil in Prozent
 x_{soll} Sollwert
 \bar{x} Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch
 WFR Wiederfindungsrate in %
 s_R Vergleichsstandardabweichung
 V_R Vergleichsvariationskoeffizient in %
 s_r Wiederholstandardabweichung
 V_r Wiederholvariationskoeffizient in %