

# Validierungsdokument zu:

## Kationen (Gruppe E)

### Teil 32: Bestimmung von Eisen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (E 32)

#### 0 Allgemeine Angaben

- Obmann des Arbeitskreises: „Metalle mit AAS, Mineralisierung“ (AK 1.11)

DR. ULRICH BORCHERS

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH

Moritzstr. 26, D - 45476 Mülheim an der Ruhr

Tel. +49208/40303-210, Fax. +49208/40303-210

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

- Liste der Mitglieder, die an der Erarbeitung der Norm mitgewirkt haben: (siehe **Anlage 1**)

#### 1 Anwendungsbereich

##### 1.1 Von der Norm erfaßte Parameter

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

##### 1.2 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 (Ruhr bei Mülheim) sowie ein Abwasser aus industrieller Herkunft geprüft (s. **Kap. 9**).

##### 1.3 Geprüfter und kalibrierter **Konzentrationsbereich**

Für die **Flammentechnik** (E32-1) wurde für Kalibrationen typischerweise ein Konzentrationsbereich zwischen **0,2 und 5 mg/l** gewählt. Dabei wurden beim Standardkalibrierverfahren im allgemeinen lineare Kalibrierfunktionen erhalten. Bei anderen AAS-Systemen und/oder anderen Kalibrierbereichen können auch quadratische Kalibrierfunktionen resultieren. Diese sind zur Auswertung ebenfalls geeignet.

Für die **Graphitrohrfentechnik** (E32-2) wurde für Kalibrationen typischerweise ein Konzentrationsbereich zwischen **2 und 20 µg/l** gewählt. Dabei wurden beim Standard-

kalibrierverfahren im allgemeinen lineare Kalibrierfunktionen erhalten. Bei anderen AAS-Systemen und/oder anderen Kalibrierbereichen können auch quadratische Kalibrierfunktionen resultieren. Diese sind zur Auswertung ebenfalls geeignet.

#### 1.4 Mögliche Erweiterungen 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.

## 2 Störungen

Zu den Störungen des Verfahrens siehe **Abschnitt 4.2** der Norm (Flammentechnik) bzw. **Abschnitt 5.2** (Graphitrohrentechnik).

Messungen zu Störungen wurden von mehreren Mitgliedern des Arbeitskreises mit vergleichbaren Ergebnissen durchgeführt. Die Ermittlung der in der Norm genannten Konzentrationen für die einzelnen Störelemente wurde anhand von Eisen-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 wurden nicht gezielt untersucht. Die Kenndaten des Validierungsringversuchs (s. **Kap. 9**) ergaben jedoch keine Hinweise auf weitere signifikante Störungen des Verfahrens.

Es besteht eine **gravierende Kontaminationsgefahr** durch **Eisen-Verunreinigungen** der Reagentien, des Blindwertwassers, der verwendeten Glasgeräte und des AAS-Systems selbst. Diese ist insbesondere bei der nachweisstärkeren Graphitrohrofen-AAS gegeben (siehe Hinweis im **Abschnitt 5.2** der Norm).

Wenn im Graphitrohrofen desöfteren stark eisenhaltige Proben (z.B. > 10 mg/l) auf sonstige Schwermetalle hin untersucht werden, ist das System üblicherweise so stark mit Eisen kontaminiert, daß danach Eisen im Spurenbereich kaum bestimmt werden kann. Hier sind unbedingt vor Beginn der eigentlichen Messungen Untersuchungen auf den gerätebedingten Blindwert durchzuführen. Ggf. sollte auch der Ersatz der Kontaktzylinder des Graphitrohrofens in Erwägung gezogen werden.

## 3 Chemikalien / Geräte

Bezüglich der Problematik der Kontamination von Chemikalien (Reagentien) und des Verdünnungswassers mit Eisen gelten die Hinweise im **Kapitel 2**. Die Reinheit der verwendeten Reagentien ist durch Messen von Reagentienblindwerten auf geeignete Weise zu berücksichtigen.

Die kommerziell erhältlichen Eisen-Standardlösungen (1 000 ± 2 mg/l) haben oft eine Haltbarkeit von etwa 1 Jahr. Im Einzelnen sind jedoch die vom Hersteller garantierten Angaben zu berücksichtigen.

Im Handel sind von verschiedenen Herstellern Standardreferenzmaterialien (SRM) auf Basis verschiedener Wasserarten erhältlich, für die der Eisengehalt zertifiziert ist. Gleichermaßen sind zertifizierte QC-Materialien für die Eisenbestimmung 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. PROMOCHEM AB, SE-523 22 Ulricehamn, Schweden
- Artikel: z.B. LGC 6011 (Drinking Water) Eisen: 226 µg/l  
SLRS 3 (River Water) Eisen: 100 µg/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-**SW1** (Surface Water, Level 1) Eisen: 20 ± 1 µg/l  
SPS-**SW2** (Surface Water, Level 2) Eisen: 100 ± 1 µg/l  
SPS-**WW1** (Waste Water, Level 1) Eisen: 1000 ± 10 µg/l

#### 4 Probenahme und Probenaufbereitung

Hinsichtlich der Entnahme der Proben sowie der Probenaufbereitung zur Bestimmung des gelösten bzw. des gesamten Eisens sei auf die Ausführungen im **Abschnitt 4.6** der Norm hingewiesen.

Ergänzend soll angemerkt werden, daß zur Bestimmung des **gelösten Eisens** (**Abschnitt 4.6.2.1** 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. 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 Eisen sinkt durch die Ausfällung von Eisen(III)-Oxidhydraten.

Nach der Probenaufbereitung sind die mit HNO<sub>3</sub> angesäuerten Proben in geeigneten Gefäßen über einen längeren Zeitraum auch bei Raumtemperatur stabil.

#### 5 Kalibrierung

Die Norm sieht für die Kalibrierung des Verfahrens das Standardkalibrierverfahren sowie Verfahren zur Standardaddition vor. Die Eignung der jeweiligen Kalibrationsart für die zu untersuchenden Proben ist vom Anwender zu prüfen (s. **Abschnitte 5.7.2** bzw. **5.7.3** der Norm).

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

Hinsichtlich der kalibrierten Arbeitsbereiche der beiden Verfahren siehe **Kap. 1.3**.

Im Rahmen der Entwicklung der Norm wurden bei Kalibrierexperimenten gemäß DIN 38402-51 beispielsweise folgende Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gemäß DIN 32645 erhalten. Die relative Ergebnisunsicherheit wurde dabei mit einem **k-Wert** von **3** auf 33,33 % festgesetzt::

A) Für die Flammentechnik (**E 32-1**) kalibrierter Bereich: 0,15 bis 5 mg/l

**XN = 0,04 mg/l**

**XB = 0,13 mg/l**

B) Für die Graphitrohrfentechnik (E 32-2)      kalibrierter Bereich: 1,5 bis 20 µg/l

**XN = 0,38 µg/l**

**XB = 1,38 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.

## 6 Untersuchungen zur Richtigkeit

Zur Kontrolle der Richtigkeit bzw. für sonstige AQS-Zwecke wurden SRM und QC-Materialien eingesetzt (Beispiele s. Kapitel 3). Die zertifizierten Sollwerte für Eisen konnten in allen Fällen im Rahmen der im Zertifikat angegebenen Ergebnisunsicherheit wiedergefunden werden.

## 7 Untersuchungen zur Wiederfindung

Im Rahmen des Validierungsringversuchs (s. Kapitel 9) wurden Wiederfindungsraten für die drei geprüften Matrices (Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser) ermittelt.

Die Wiederfindungsraten (WFR, s. Anlage 2) lagen zwischen **96,1** und **110,1** %. Die größten Abweichungen durch Überbefunde traten bei den manuellen Aufstockungstechniken für das Oberflächenwasser (WFR = 110,1 %) und das Trinkwasser (WFR = 107,6 %) auf. Hier kann ein Problem mit der Reinheit der zur Aufstockung verwendeten Meßkolben (Glasgefäße) vermutet werden, das sich bei der Abwasserprobe mit dem höchsten Eisengehalt nicht manifestierte.

Ansonsten bewegten sich die Wiederfindungsraten bei Untersuchungen des Arbeitskreises zwischen **96 und 104** %.

## 8 Probleme bei der Probenuntersuchung

Außer den in der Norm bzw. in diesem Dokument genannten (s. Kap. 2, 3 u. 4) traten keine weiteren Probleme bei der Probenuntersuchung auf.

## 9 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

Im September 1998 wurde für die Validierung der Normen für Eisen (DIN 38406-32) und Mangan (DIN 38406-33) ein gemeinsamer Ringversuch vom IWW durchgeführt.

Für den Ringversuch hatten sich 24 Teilnehmer angemeldet und von **22 Teilnehmern** wurden Ergebnisse abgegeben. Die meisten Ergebnisse wurden erwartungsgemäß für die beiden Flammentechniken abgegeben; hier haben sich 20 Laboratorien beteiligt. Deutlich dünner - aber noch völlig ausreichend - ist die Datenlage bei den Aufstockungstechniken der Graphitrohr-AAS. Hier haben bei Mangan 16 Teilnehmer Daten abgegeben und bei Eisen nur 11 bis 14.

Die statistische Auswertung der Daten gemäß DIN 38 402 - **A42** wurde von LEGER vom BAYERISCHEN LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT vorgenommen. Bei dem Ringversuch wurden insgesamt sehr gute Ergebnisse erzielt. In den drei verschiedenen Matrices (Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser) wurden Wiederfindungsraten

(WFR) zwischen etwa 96 und 110 % erzielt. Die Vergleichsvariationskoeffizienten (VR) lagen für die Flammentechniken meistens deutlich unter 10 % und für die Graphitrohrtechniken zwischen etwa 8 und 18 % (Eisen in Trink- und Abwasser bei Aufstockungstechniken).

Weitere Erläuterungen zum Ringversuch sowie eine Tabelle mit den Verfahrenskennwerten sind der **Anlage 2** zu entnehmen.