

DIN NAW I.3/UA 1/AK 11 „Atomspektrometrie und Mineralisierung“ Dok. 1.11-20/04 / 12.05.2004

# **Validierungsdokument zu:**

## **DIN 38406-8: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) — Teil 8: Bestimmung von Zink mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 8)**

### Inhaltsverzeichnis

1	ALLGEMEINE ANGABEN ZUR ERARBEITUNG DES VERFAHRENS .....	1
2	ANWENDUNGSBEREICH .....	2
3	GRUNDLAGEN DES VERFAHRENS .....	3
4	STÖRUNGEN .....	3
5	REAGENZIEN, TESTORGANISMEN, GERÄTE .....	3
6	PROBENAHMEN UND PROBEVORBEHANDLUNG .....	5
7	DURCHFÜHRUNG .....	5
8	ERMITTLUNG VON VERFAHRENSKENNDATEN .....	6
9	UNTERSUCHUNGEN ZUR RICHTIGKEIT .....	8
10	UNTERSUCHUNGEN ZUR PRÄZISION .....	9
11	ROBUSTHEIT .....	9
12	VERFAHRENSKENNDATEN AUS RINGVERSUCHEN .....	9
13	MESSUNSICHERHEIT .....	11
14	AUSWERTUNG .....	11
15	LITERATUR .....	12

## **1 Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens**

### **1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung**

Mit den Arbeiten wurde im Zuge der 63. Sitzung des Arbeitskreises im November 1999 begonnen. 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](mailto: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](mailto: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.

Das Verfahren zur Bestimmung von Zink wurde insbesondere von GERHARD SCHLEMMER (AnalytikJena, Überlingen) betreut.

## 2 Anwendungsbereich

### 2.1 Von der Norm erfaßte Parameter

Das Verfahren ist nur für die Bestimmung von **Zink** 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 0,01 mg/l bis 1 mg/l gewählt. Dabei wurden beim Standardkalibrierverfahren im allgemeinen lineare Kalibrierfunktionen erhalten. Im Kalibrierbereich von 0,2 bis 2 mg/l wurde die quadratische Regression gewählt, da quadratische Kalibrierfunktionen zur Auswertung ebenfalls geeignet sind. Bei Konzentrationen über 2 mg/l sollte die Probenlösung verdünnt werden.

#### 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 Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie. Zur Theorie dieser Messtechnik sei auf die Standardwerke der Literatur [1, 2] verwiesen. Die Messlösung wird mit einem pneumatischen Zerstäuber mit Prallkugel und Mischflügel oder mit einem pneumatischen Zerstäuber mit Mischflügel in ein Aerosol überführt, das in die Luft-Ethin-Flamme eines Atomabsorptionsspektrometers eingebracht wird. Als Strahlungsquelle dient eine Zink-Hohlkathodenlampe (HKL) oder eine elektrodenlose Entladungslampe (EDL). Die Messung wird mit Untergrundkorrektor durchgeführt, wobei üblicherweise Kontinuumstrahler eingesetzt werden.

Die Extinktion wird auf der Hauptnachweislinie von Zink  $\lambda = 213,8 \text{ nm}$  bei einer spektralen Spaltbreite von  $< 1 \text{ nm}$  bestimmt. Die Messsignale werden mit Hilfe der gerätespezifischen Software ausgewertet und üblicherweise als Massenkonzentration an Zink 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 mit Deuterium-Strahler („D2-Untergrundkorrektor“). Andere Systeme zur Untergrundkompensation sind auch geeignet.

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 Zink-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.

### 5 Reagenzien, Testorganismen, Geräte

#### 5.1 Blindwerte

Die Reinheit der verwendeten Reagenzien ist durch Messen von Reagenzienblindwerten auf geeignete Weise zu berücksichtigen. Der Zink-Gehalt des Wassers und der Reagenzien muss im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein. Eine spezielle Blindwertproblematik besteht jedoch für Zink 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 Zink 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 Zink ist das 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 Zink-Gehalt zertifiziert ist. Gleichermaßen sind zertifizierte Materialien zur routinemäßigen Qualitätskontrolle (QC-Materialien) für die Zinkbestimmung erhältlich.

- Lieferant: z.B. INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS EUROPEAN COMMISSION DG JRC, Retieseweg, B - 2240 GEEL, <http://www.irmm.jrc.be>

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 Zink-Standardlösungen ( $1\ 000 \pm 2$  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.

### 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 der Flamme** Sorge zu tragen ist, um das Risiko der Kontamination der Raumluft mit Verbrennungsprodukten der Flamme, insbesondere Stickoxide, mit Zink und anderen Schwermetallen, sowie mit ätzenden Säuredämpfen und deren Verbrennungsprodukten 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 10.2.2** 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 Probekonservierung

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

Ergänzend soll angemerkt werden, dass zur Bestimmung des **gelösten Zinks (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 Zink kann durch die Kopräzipitation von Zink mit Eisen(III)-Oxidhydraten sinken. Werden im Labor Niederschläge in der Probe erkannt, muss die Probe erneut genommen und direkt vor Ort filtriert werden.

Nach der Probenaufbereitung sind die mit HNO<sub>3</sub> 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 auch bei der Probenahme 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 aber besonders 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.

### 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 kei-

ne spezifischen Probleme auftreten, soll an dieser Stelle keine generelle Handlungsanweisung zur Probenmessung gegeben werden.

## 8 Ermittlung von Verfahrenskenndaten

### 8.1 Varianzenhomogenität

Im Arbeitsbereich von 0,01 mg/l bis 0,1mg/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 0,01 mg/l bis etwa 0,6 mg/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 zu 2 mg/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 bei allen Matrices etwas schlechtere Verfahrenskenndaten erhalten wurden (s. **Kap. 12.9**). Daher sollte dieses Verfahren nur angewendet werden, wenn die Matrix es nachweislich erfordert.

In der Praxis wurden für die Erstellung der Kalibrierfunktionen üblicherweise kommerziell über verschiedene Hersteller erhältliche Standards (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 Zinkbestimmung mit Flammen-AAS zur Berechnung der linearen Kalibrierfunktion und weiterer Kenndaten

Zink-Konzentration [mg/l]	Extinktion (bei 213,8 nm)
0,010	0,0072
0,020	0,0147
0,033	0,0230
0,040	0,0317
0,050	0,0397
0,060	0,0482
0,070	0,0558
0,080	0,0630
0,090	0,0717
0,100	0,0837

Kalibrierfunktion:

b= Steigung der Bezugskurve: 0,804

$r^2 = 0.9984$

(1)

Dabei ist:

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

$A_S$  die Extinktion der Messlösung;

$A_{SO}$  die 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) = 0,0028 mg/l
- Erfassungsgrenze (XE)= 0,0057 mg/l
- **Bestimmungsgrenze (XB) = 0,0090 mg/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 Flammen-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 (bewährt hat sich oft eine Rekalibrierung 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**). Es wurden keine Referenzmaterialien eingesetzt!

### 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 **97 und 104 %** und damit in einem Bereich, der sich auch im Validierungsringversuch (s. **Kap. 12**) bestätigte.

### 9.4 Vergleich mit Ergebnissen anderer Analysenverfahren

Die im Flammen-Verfahren erzielten Richtigkeiten der Messwerte sind mit denen, die mit dem ICP-OES-Verfahren (DIN EN 11885) für Zink erzielt werden können, durchaus vergleichbar.



## 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 Zink-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 28 am Teilringversuch für Zink mitgemacht haben. Von **allen 28 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 Zink-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 Zink-Grafiken final“** bzw. „**Auswertung A42 Zink-Tab final**“ zu entnehmen.

### 12.2 Analytierte Parameter

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

### 12.3 Verwendete Referenzmaterialien

Im Ringversuch wurden die verwendeten Realproben (s. **Kap. 12.4**) mit handelsüblichen Zink-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 Zink-Tab final**“.

**Tabelle 2** Zink-Konzentrationen der im Ringversuch untersuchten Proben

Probe	Matrix	Mittelwert [mg/l]	Sollwert [mg/l]
0	Kontrollstandard	0,071	0,078
1	Trinkwasser	0,035	0,035
2	Oberflächenwasser	0,343	0,345
3	Abwasser	2,57	2,54

## 12.6 Ausreißerquote

Bezüglich der im Ringversuch erhaltenen Verfahrenskenndaten sei auf die Auswertetabelle verwiesen, die dem Dokument beiliegt (s. „**Auswertung A42 Zink-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: Diese Anforderungen wurden vom Arbeitskreis vor dem Ringversuch auf Erfahrungswerten beruhend definiert (s. „**Auswertung A42 Zink-Grafiken final**“).

## 12.7 Wiederholvariationskoeffizient

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

## 12.8 Vergleichsvariationskoeffizient

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

## 12.9 Vergleich der Ergebnisse verschiedener Verfahrensvarianten

Es wurde bei der Auswertung des Ringversuchs festgestellt, dass die Verfahrenskenndaten für das Standardadditionsverfahren in allen Matrices signifikant leicht schlechter waren, als für das Standardkalibrierverfahren (s. „**Auswertung A42 Zink-Tab final**“). Bei den unprob-

lematischeren 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 Zink (siehe **Kap. 5.3**) wurden von einigen Arbeitskreismitgliedern unter zusätzlicher Berücksichtigung der Unsicherheit des Gehaltsangabe im Referenzmaterial folgende erweiterte Messunsicherheiten (U) erhalten.

**U = 5,9 bis 9,5 %**

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 Zinks, die von der Strahlungsquelle spezifisch ausgesendet bzw. vom Detektor durch einen Monochromator spezifisch selektiert wird. Im Falle dieser Norm ist das Identifizierungskriterium die Wellenlänge 213,8 nm.

## 14.2 Berechnung und Angabe des Ergebnisses

Die Berechnung des Endergebnisses erfolgt durch Anwendung einer linearen oder quadratischen Kalibrierfunktion mit Achsenabschnitt, ggf. unter Berücksichtigung von Verdünnungsschritten. 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 38406-8

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

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

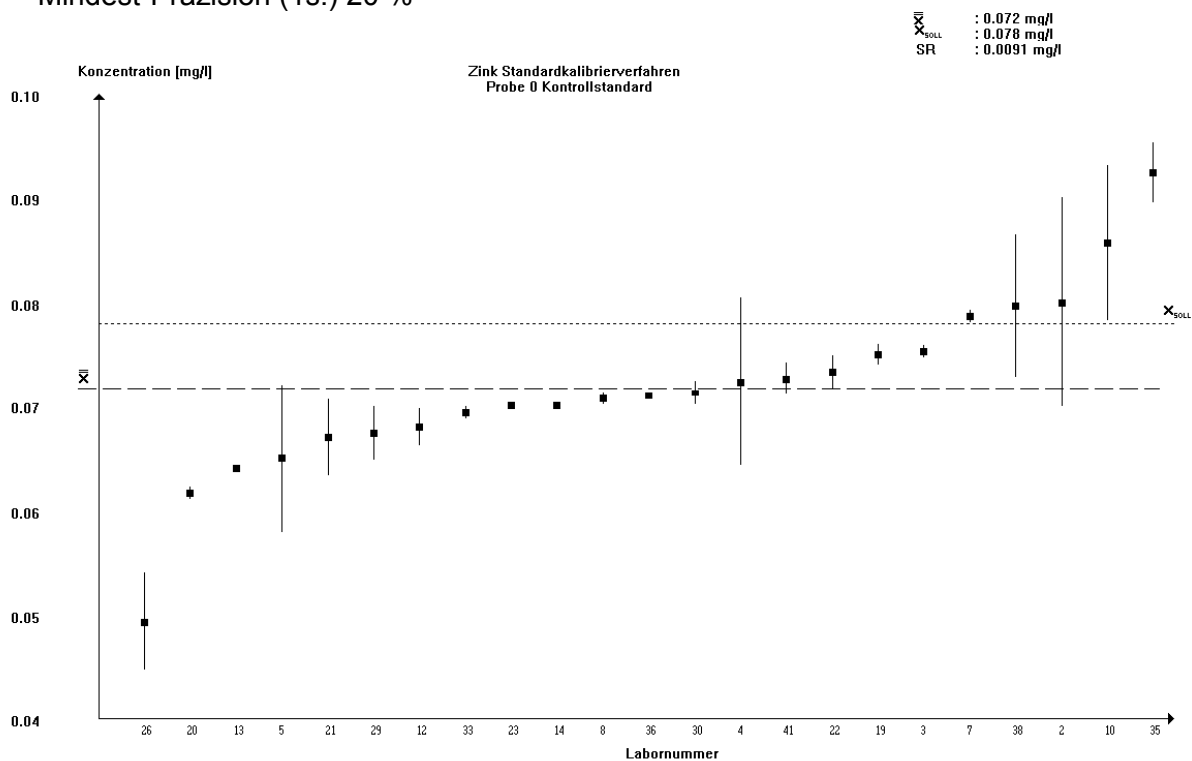
Lf. Nr.	Name, Vorname, Titel	Entsendende Stelle (Firma, Adresse)	Telefon Telefax	Unterschrift
10.	<b>JANSEN, Kay</b> Dipl.- Ing.	RUHRVERBAND Kronprinzenstr. 37 45128 Essen	T.: 0201/178-2851 F.: 0201/178-2705 E: kja@ruhrverband.de	
11.	<b>OPPERMANN, Uwe</b> Dipl.-Min.	SHIMADZU DEUTSCHLAND GMBH Albert-Hahn-Str. 6-10 47269 Duisburg	T.: 0203/7687-423 F.: 0203/766625 E: uo@shimadzu.de	
12.	<b>POHL, Barbara</b> Dr.	MARKETING UND SCIENTIFIC SERVICES Arheilger Weg 2 64331 Weiterstadt	T.: 06150/53689 F.: 06150/590303 E: barbara.pohl@mass-pohl.de	
13.	<b>RUHNKE, Gisela</b>	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.	<b>SCHLEMMER, Gerhard</b> Dr.	AJ ÜBERLINGEN GMBH Askaniaweg 4 88662 Überlingen	T.: 07551/3080-101 F.: 07551/3080-199 E: G.Schlemmer@AJUeberlingen.de	
15.	<b>SCHOCH, Claus</b>	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.	<b>SCHOEMAKER, Bernhard</b>	WASSERGEWINNUNG ESSEN GMBH LABORATORIUM Langenberger Straße 306 45117 Essen	T.: 0201/800-2760 F.: 0201/800-2708 E: bs@stadtwerke-essen.de	
17.	<b>SENGUTTA, Ulf</b> 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.	<b>STEEG, Ute</b>	VARIAN DEUTSCHLAND GMBH Alsfelder Straße 6 64289 Darmstadt	T.: 06151/703-289 F.: 06151/703-335 E: ute.steeg@VarianInc.com	
19.	<b>STEPPUHN, Gabriele</b> Dipl.-Chem.	BUNDESANSTALT FÜR GEWÄSSERKUNDE Postfach 200253 56002 Koblenz	T.: 0261/1306-5189 F.: 0261/1306-5363 E: steppuhn@bafg.de	
20.	<b>WELZ, Bernhard</b> 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 Zink mittels Flammen-AAS (E DIN 38406-8: 2001-05)

### 1 Standardkalibrierverfahren

#### 1.1 Auswertung vor Anwendung der Ausschlusskriterien:

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



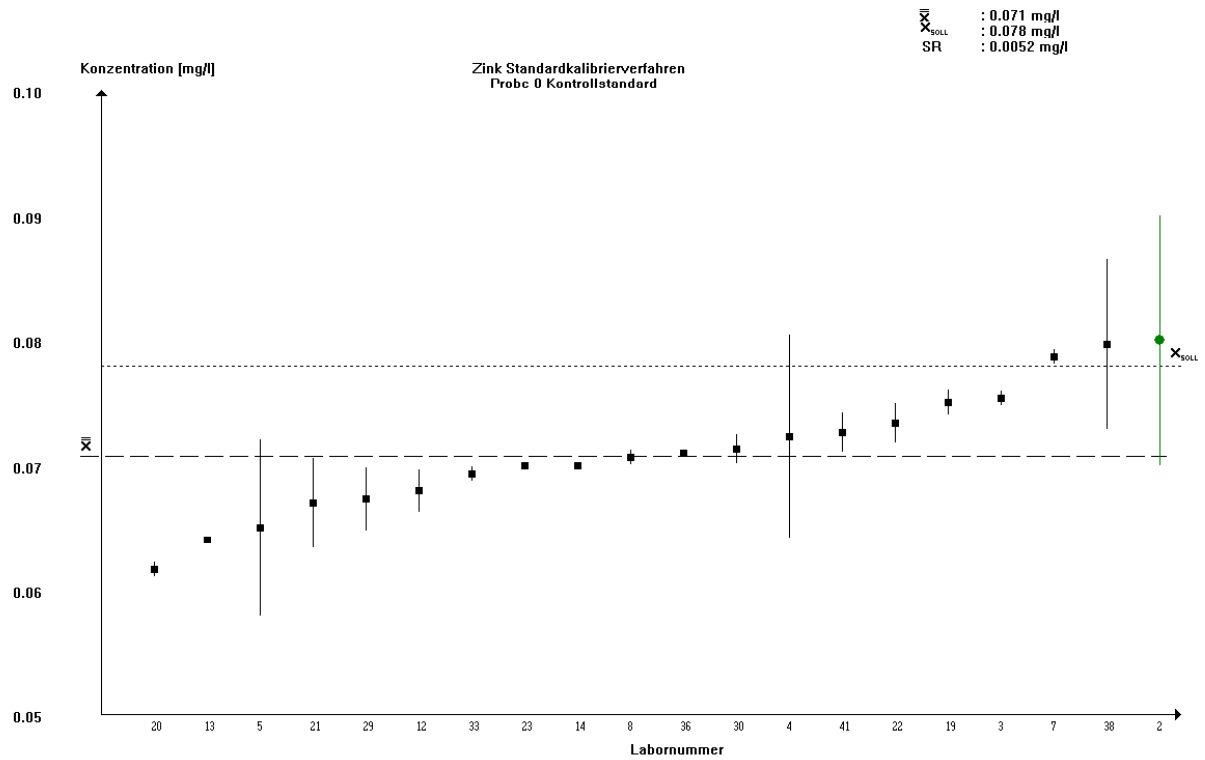
**Bild 1:** Probe 0, Standardkalibrierverfahren, Auswertung vor Ausschluss von Laboratorien

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.

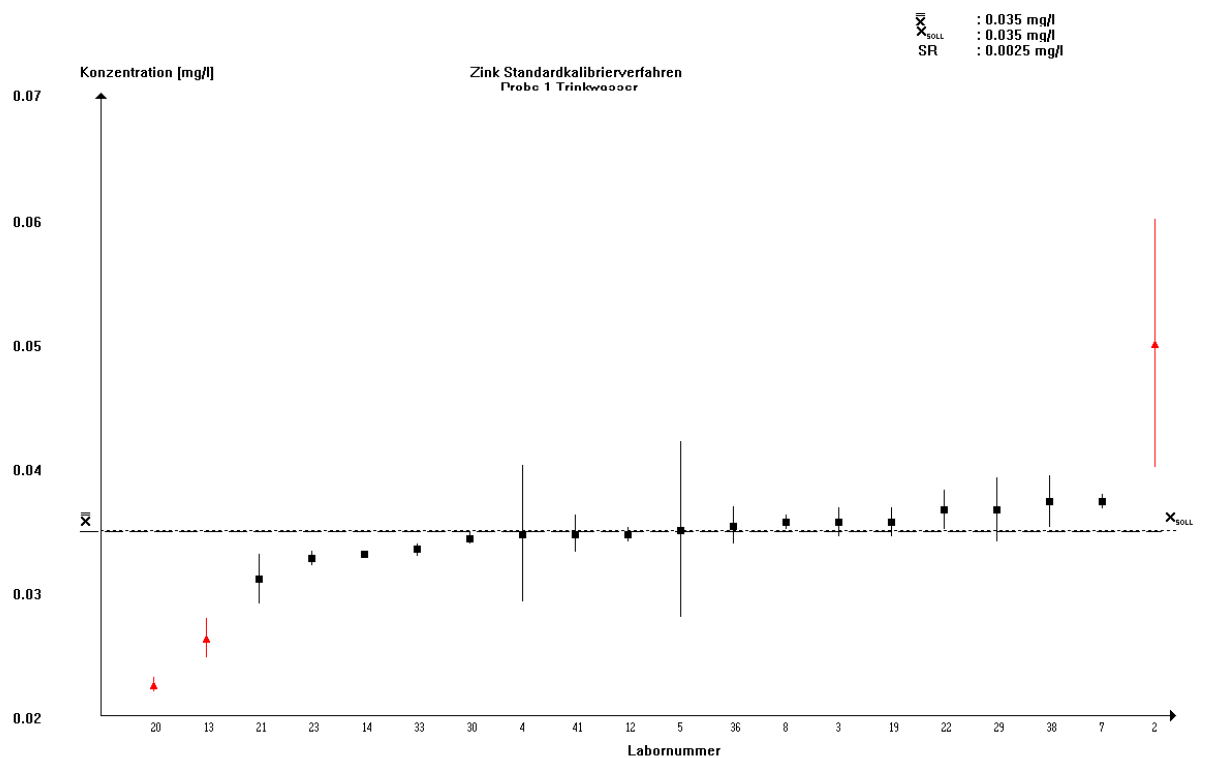
Aufgrund der o.a. Ausschlusskriterien wurden bei diesem Ringversuch beim Standardkalibrierverfahren folgende Laboratorien ausgeschlossen:

- **Labor 10, 26 und 35** wegen zu geringer Richtigkeit, d.h. Mittelwerte außerhalb des zulässigen Wertebereiches Gesamtmittelwert  $\pm 15\%$  ( $72 \mu\text{g/l} \pm 11 \mu\text{g/l}$ ),
- **Kein Labor** wegen mangelhafter Präzision, d.h. Standardabweichung  $> 20\%$  des Gesamtmittelwertes ( $s > 14 \mu\text{g/l}$ ).

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

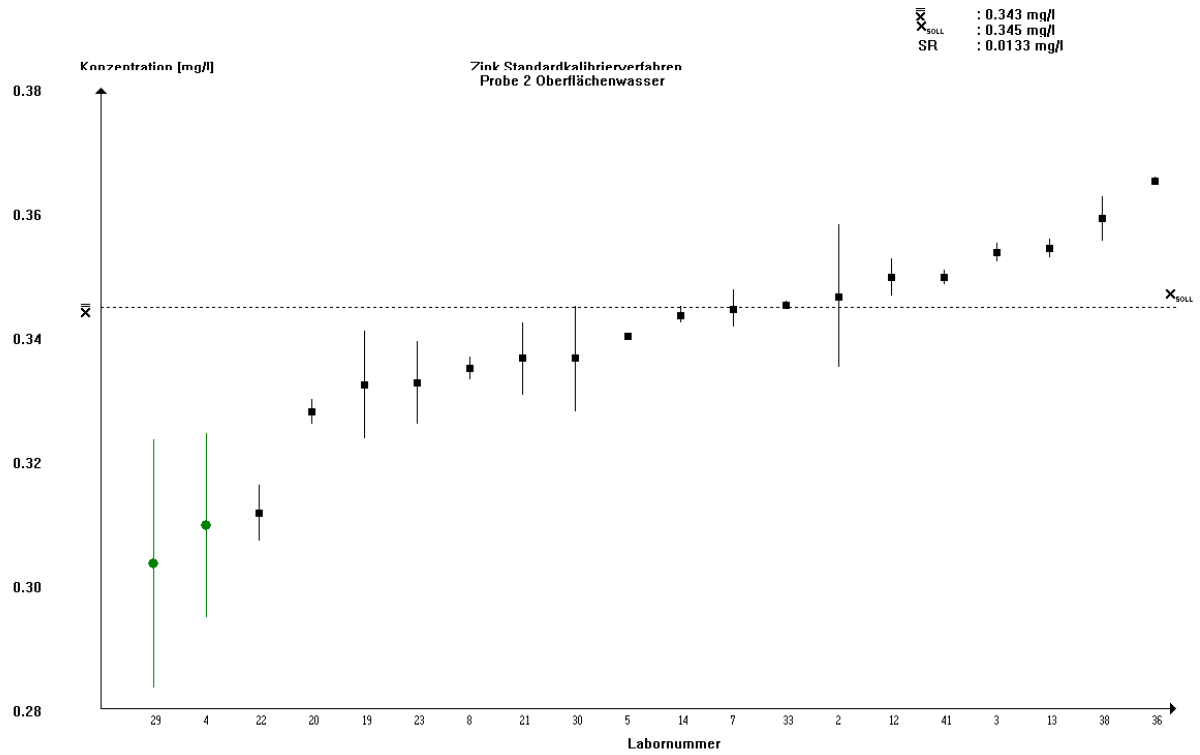


**Bild 2:** Probe 0, Standardkalibrierungsverfahren

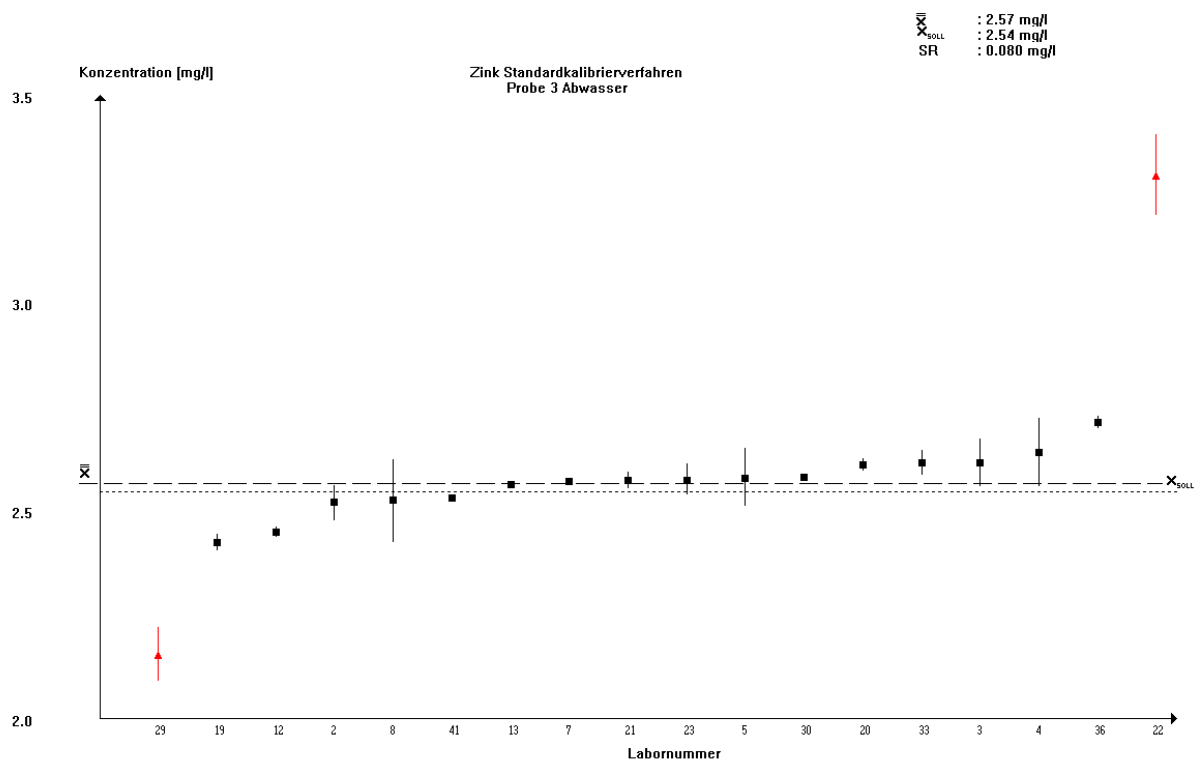


**Bild 3:** Probe 1, Standardkalibrierungsverfahren





**Bild 4:** Probe 2, Standardkalibrierungsverfahren

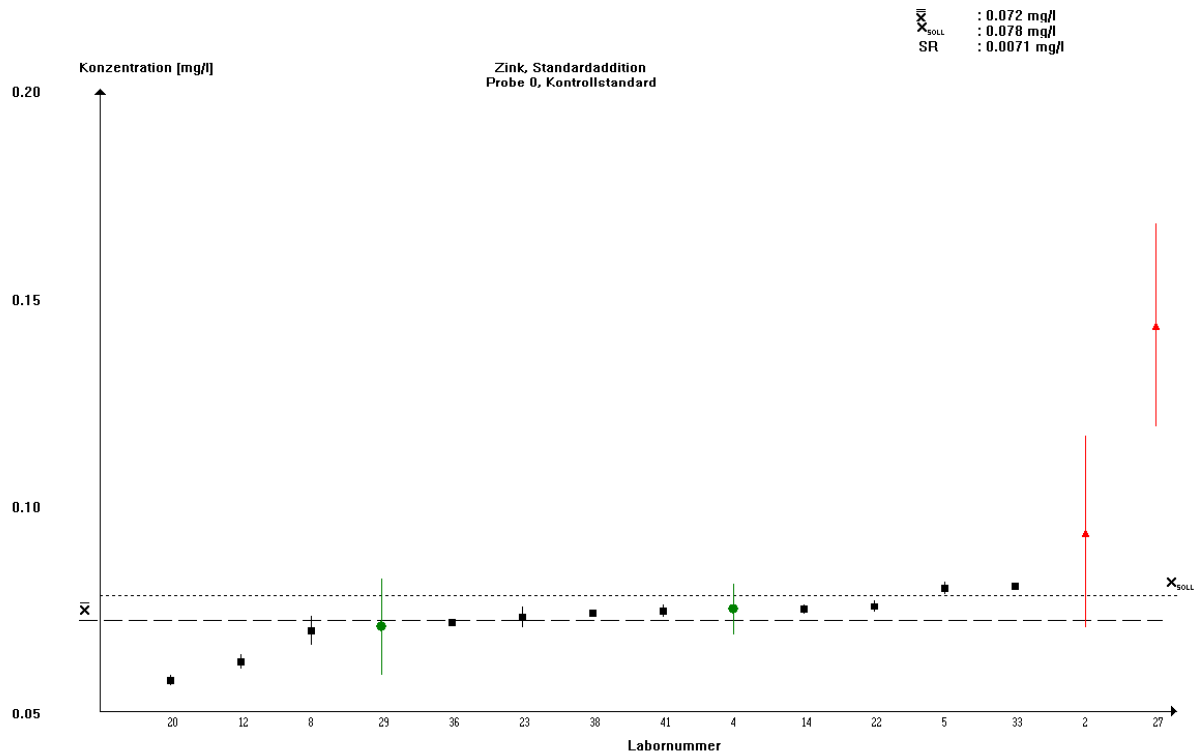


**Bild 5:** Probe 3, Standardkalibrierungsverfahren

## 2 Standardadditionsverfahren

### 2.1 Auswertung vor Anwendung der Ausschlusskriterien

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

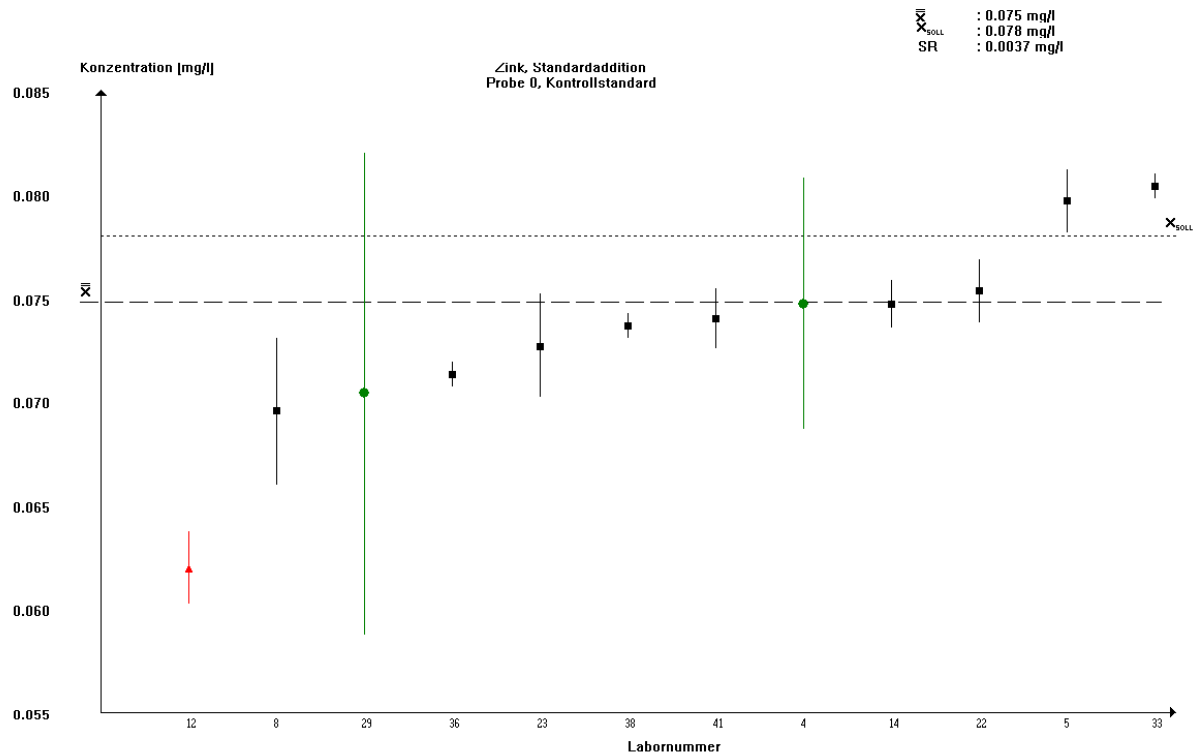


**Bild 6:** Probe 0, Standardadditionsverfahren, Auswertung vor Ausschluss von Laboratorien

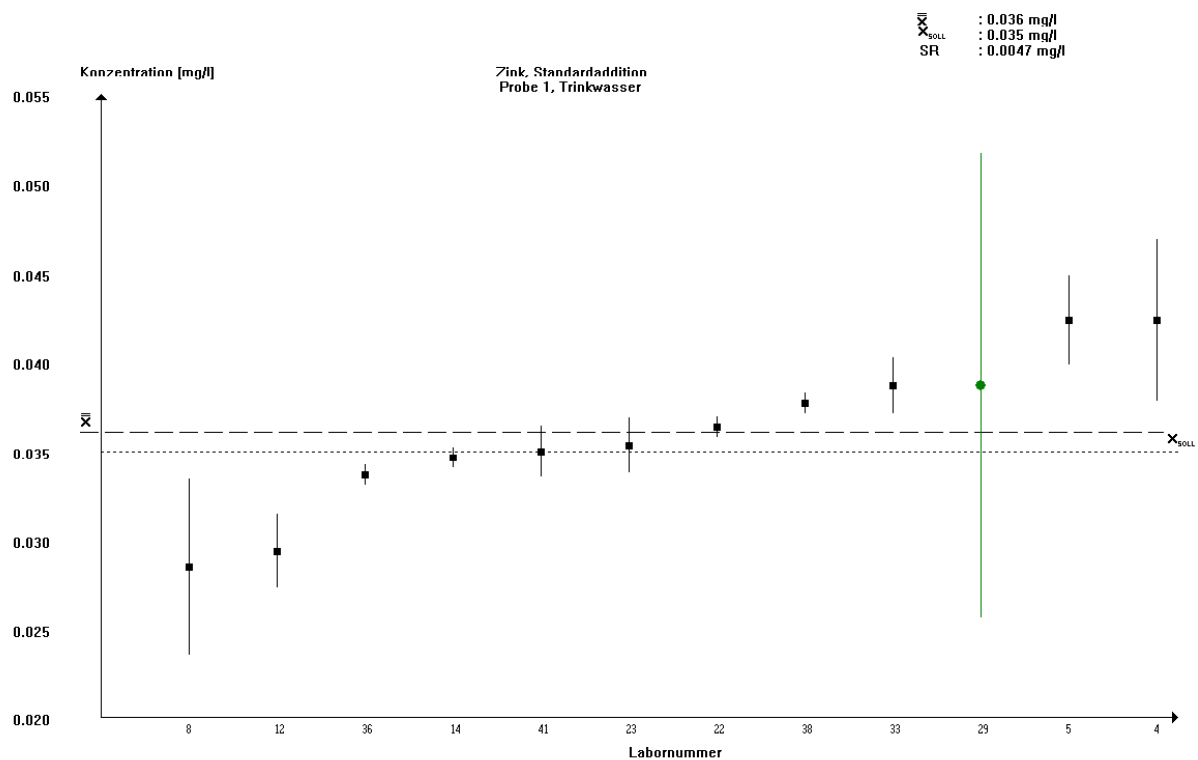
Aufgrund der Ausschlusskriterien wurden beim Standardadditionsverfahren folgende Laboratorien ausgeschlossen:

- **Labor 2, 12, 20 und 27** wegen zu geringer Richtigkeit, d.h. Mittelwerte außerhalb des zulässigen Wertebereiches Gesamtmittelwert  $\pm 15\%$  ( $72 \mu\text{g/l} \pm 11 \mu\text{g/l}$ ),
- **Kein Labor** wegen mangelhafter Präzision, d.h. Standardabweichung  $> 20\%$  des Gesamtmittelwertes ( $s > 15 \mu\text{g/l}$ ).

## 2.2 Auswertung nach Ausschluss der Laboratorien, die die Ausschlusskriterien nicht erfüllten

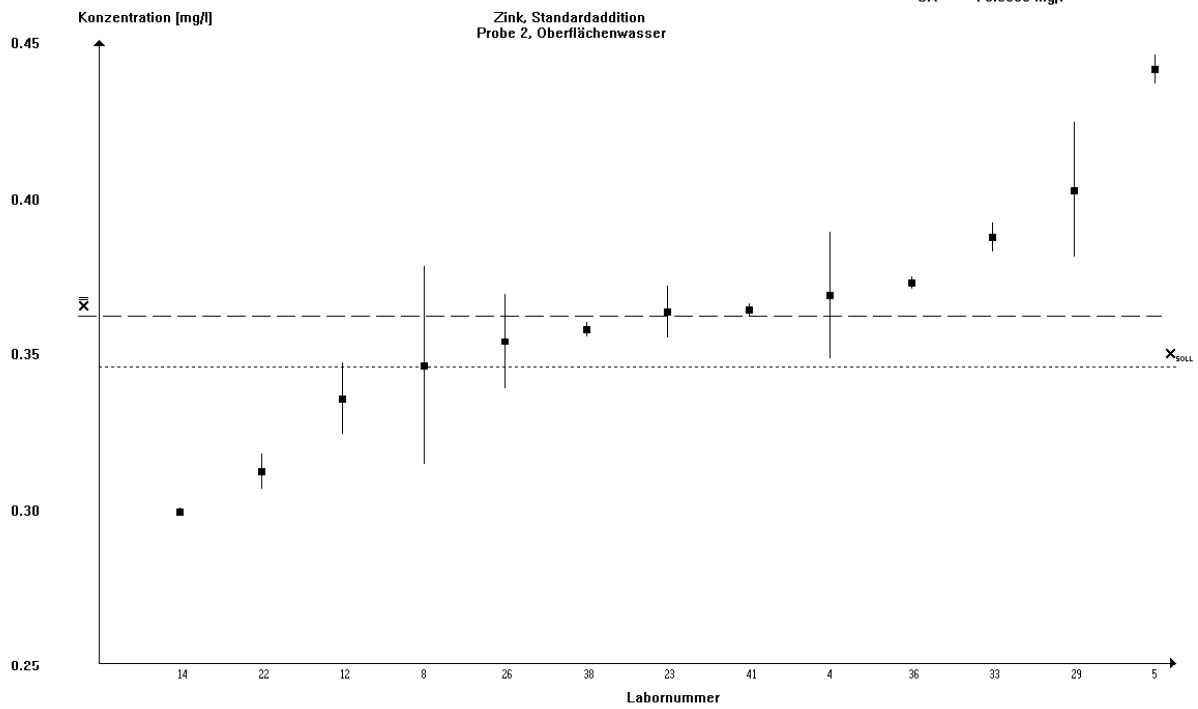


**Bild 7:** Probe 0, Standardadditionsverfahren



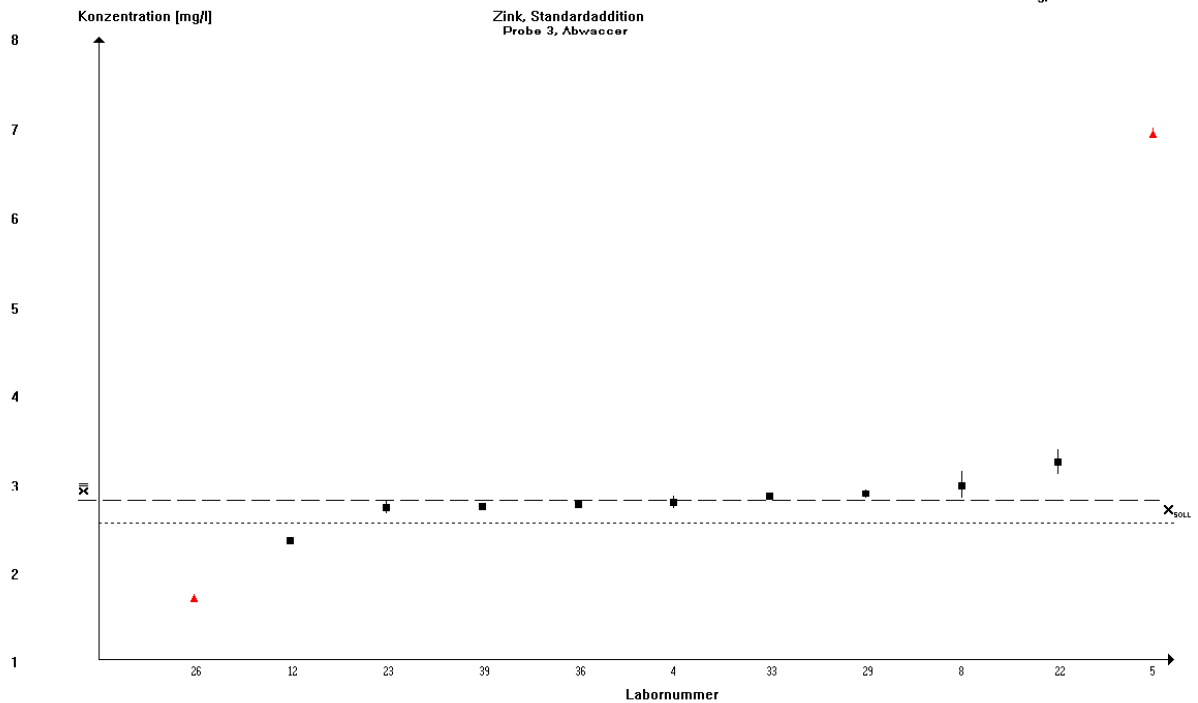
**Bild 8:** Probe 1, Standardadditionsverfahren

$\bar{x}$  : 0.362 mg/l  
 $x_{SOLL}$  : 0.345 mg/l  
 SR : 0.0390 mg/l



**Bild 9:** Probe 2, Standardadditionsverfahren

$\bar{x}$  : 2.80 mg/l  
 $x_{SOLL}$  : 2.54 mg/l  
 SR : 0.253 mg/l



**Bild 10:** Probe 3, Standardadditionsverfahren

### Ringversuch zur Validierung der Methode zur Bestimmung von Zink mittels Flammen-AAS (E DIN 38406-8:2001-05)

Verfahrenskenndaten nach DIN 38402-42 / ISO 5725-2  
(Ausschlusskriterium vor Auswertung der Daten: Richtigkeit:  $\pm 15\%$  vom Gesamtmittelwert)

(alle Massenkonzentrationen in mg/l)

Methoden	Probe	Matrix	L	N	NAP (%)	$\bar{x}$	$x_{\text{soll}}$	WFR (%)	$s_R$	$V_R$ (%)	$s_r$	$V_r$ (%)
Standardkalibrierungsverfahren	0	Kontrollstandard	19	56	5,1	0,071	0,078	90,7	0,0052	7,4	0,0030	4,3
	1	Trinkwasser	17	50	15,3	0,035	0,035	99,8	0,0025	7,2	0,0022	6,4
	2	Oberflächenwasser	18	53	10,2	0,343	0,345	99,3	0,0133	3,9	0,0049	1,4
	3	Abwasser	16	46	11,5	2,57	2,54	101,0	0,080	3,1	0,044	1,7
Standardadditionsverfahren	0	Kontrollstandard	9	25	26,5	0,075	0,078	95,9	0,0037	5,0	0,0016	2,1
	1	Trinkwasser	11	31	8,8	0,036	0,035	103,0	0,0047	13,1	0,0022	6,2
	2	Oberflächenwasser	13	37	0,0	0,362	0,345	104,8	0,0390	10,8	0,0126	3,5
	3	Abwasser	9	25	19,4	2,80	2,54	110,0	0,253	9,1	0,076	2,7

L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
 N Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung  
 NAP Ausreißeranteil in Prozent  
 $x_{\text{soll}}$  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 %