

Oktober 2018	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	P-4
-----------------	--	------------

Photometrische Bestimmung von Ammonium, Nitrat und Nitrit in Wässern

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 5667-3 (A 21); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (März 2013)
- DIN 38402-51 (A 51); Kalibrierung von Analyseverfahren – Lineare Kalibrierfunktion (Mai 2017)
- DIN 38402-60 (A 60); Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (Dezember 2013)
- DIN 38405-9 (D 9); Photometrische Bestimmung von Nitrat (September 2011)
- DIN EN 26777 (D 10); Bestimmung von Nitrit (April 1993)
- DIN 38405-29 (D 29); Photometrische Bestimmung von Nitrat mit Sulfosalizylsäure (November 1994)
- DIN EN ISO 15923-1 (D 49); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Parametern mittels Einzelanalysensystemen – Teil 1: Ammonium, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Orthophosphat, Sulfat und Silikat durch photometrische Detektion (Juli 2014)
- DIN 38406-5 (E5 – 1); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (photometrische Bestimmung) (Oktober 1983)
- DIN 32633; Chemische Analytik – Verfahren der Standardaddition – Verfahren, Auswertung (Mai 2013)
- DIN 32645; Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (November 2008)
- LAWA-AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA); Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 7.

2 Zweck

Dieses Merkblatt beinhaltet Ergänzungen zu den Normen und gibt Hinweise für die praktische Durchführung. Es legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung (AQS) fest.

Das nachstehende Merkblatt gilt – ebenso wie die Normen – nur für die Analyse wässriger Proben. Bei Proben mit mehreren voneinander getrennten flüssigen Phasen darf nur die wässrige Phase untersucht werden. Für die FIA- und CFA-Methoden findet das LAWA-AQS-Merkblatt P-16 Anwendung.

3 Probenahme

Die Probenahme ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix gemäß den in Abschnitt 7 genannten Normen durchzuführen [1–6]. Als Gefäßmaterial für Probenahme und -transport ist Polyethylen, Polypropylen oder ggfs. Glas zu verwenden.

P-4	Photometrische Bestimmung von Ammonium, Nitrat und Nitrit in Wässern	Oktober 2018
------------	---	--------------

Da Ammonium, Nitrat und Nitrit nur in gelöster Form vorkommen, sind suspendierte Teilchen (möglichst vor Ort) über ein Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm zu filtrieren. Die Filter sind blindwertfrei zu spülen. Die Gefäße sollen randvoll und luftblasenfrei gefüllt werden.

4 Konservierung, Probenvorbehandlung

Die Proben werden möglichst vor Ort membranfiltriert und sind gekühlt (ca. +4 °C) sowie dunkel zu transportieren und zu lagern. Die Analytik der Proben sollte am Tag nach der Probenahme begonnen werden.

Ist dies nicht möglich, kann gemäß Tabelle 1 konserviert werden. Im Zweifelsfall muss das gewählte Konservierungsverfahren für eine bestimmte Untersuchungsaufgabe verifiziert werden.

Parameter	Konservierungsart	Konservierungsdauer
Ammonium	Ansäuern mit HNO ₃ auf pH 3 ± 0,5 oder mit H ₂ SO ₄ auf pH 1 bis 2, Kühlung	14 bis 21 Tage
	Tiefkühlung < -18 °C	1 Monat
Nitrat (alle Gewässer)	Kühlung	5 Tage
	Tiefkühlung < -18 °C	8 Tage bis 1 Monat
	Ansäuern auf pH 1- 2 mit H ₂ SO ₄ oder HCl	7 Tage
Nitrat (Abwasser, biologisch belastete Proben)	Tiefkühlung < -18 °C,	mehrere Wochen
	Ansäuern mit H ₂ SO ₄ oder HCl auf pH 1 bis 2	7 Tage
Nitrit	Kühlung	4 Tage
	Tiefkühlung < -18 °C	8 Tage

Tabelle 1: Konservierungsmöglichkeiten für Wasserproben in Anlehnung an DIN EN ISO 5667-3

Die weiteren Probenvorbehandlungsschritte sind gem. der Norm des zu bestimmenden Stoffes und in Abhängigkeit von der Untersuchungsaufgabe durchzuführen. Vor der Entnahme eines Aliquots sind gekühlte Proben auf Raumtemperatur zu bringen.

5 Durchführung

Bei belasteten Proben kann eine Verdünnung der Probe oder Matrixanpassung hilfreich sein (z. B. Nitratbestimmung bei hoher Chloridbelastung).

Wenn die Probe eine starke Eigenfarbe hat, muss durch ein anderes analytisches Verfahren geprüft werden, ob diese die Messung stört. Ist dies der Fall, so ist die photometrische Methode unbrauchbar, falls nicht wie z. B. bei Fließanalysenverfahren die Eigenfärbung durch Anwendung der Dialyse- bzw. Gasdiffusionstechnik entfernt werden kann.

Grundsätzlich sollte beim Auftreten von nicht behebbaren bzw. kompensierbaren Störungen bei den photometrischen Verfahren die Anwendung anderer Analysentechniken erwogen werden (z. B. Ionenchromatographie).

Oktober 2018	Photometrische Bestimmung von Ammonium, Nitrat und Nitrit in Wässern	P-4
-----------------	---	------------

5.1 Nitrit

Wird das Verfahren nach DIN EN 26777 (D 10) durchgeführt, so sind die getrennt aufbewahrten Reagenzien 4-Aminobenzolsulfonamid in phosphorsaurem Lösung und N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-Dihydrochlorid in wässriger Lösung mind. eine Woche im Kühlschrank haltbar. Obwohl die Norm für die Lagerung des angemischten Farbreagenzes eine Haltbarkeit von einem Monat nennt (Abschn. 4.3 der Norm), wird empfohlen, das Farbreagenz erst kurz vor der Analyse zusammenzumischen.

5.2 Ammonium

Treten bei der Analyse nach DIN 38406-5 (E5 – 1) oder nach DIN ISO 15923-1 (D 49) Störungen auf, die durch Verdünnen nicht beseitigt werden können, muss nach Fließanalysetechniken mit Gasdiffusion (DIN EN ISO 11732 (E 23), Abschn. 3) oder nach DIN 38406-5 (E5 – 2) verfahren werden.

6 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätssicherung (AQS)

6.1 Interne Qualitätssicherung

Die Maßnahmen der internen Qualitätssicherung sind in der Tabelle 2 im Anhang zusammengestellt.

Neben den in den Normen genannten Anforderungen an die Verfahrenskenngrößen sind für jedes Analysenverfahren messplatzbezogen und für jeden Arbeitsbereich separat folgende interne Kontrollmaßnahmen vorzunehmen:

6.1.1 Ermittlung der Bezugsfunktion

Zur Ermittlung der Art der Bezugsfunktion soll ein Linearitätstest nach DIN 38402 - A51 vorgenommen werden. Ist eine lineare Anpassung nicht angezeigt, kann entsprechend der DIN 38402 - A60, Abschnitt 6.2.1 mit anderen Anpassungen gearbeitet werden. Die Kalibrierung über den gesamten Arbeitsbereich sollte mindestens alle 3 Jahre oder nach größeren qualitätsrelevanten Eingriffen am Photometer wiederholt werden. Aus den Kalibrierdaten kann die Nachweis- und Bestimmungsgrenze gem. DIN 32645 ermittelt werden. Diese sind nach DIN 38402 - A60, Abschn. 6.3 zu verifizieren.

Matrix: Standardlösung

Häufigkeit: In der Einarbeitungsphase und bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen.

6.1.2 Blindwertkontrolle

Matrix: entionisiertes Wasser

Häufigkeit: arbeitstäglich, mind. einmal pro Messserie

Qualitätsziel: Informationswert < Informationswert Nachweisgrenze

Anmerkung 1: *Liegt keine verifizierte Nachweisgrenze vor, kann auch die halbe Bestimmungsgrenze als Qualitätsziel verwendet werden.*

Messung des Blindwertes:

1. Einstellen des Photometers mit dest. Wasser auf "NULL".
2. Messung des Reagenzienblindwertes.
3. Dokumentation des Reagenzienblindwertes. Prüfung des Blindwertes auf Einhaltung des Qualitätsziels.

P-4	Photometrische Bestimmung von Ammonium, Nitrat und Nitrit in Wässern	Oktober 2018
------------	---	--------------

6.1.3 Mittelwertkontrolle

Matrix: Standardlösung

Anmerkung 2: *Es darf nicht dieselbe Stammlösung zur Herstellung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards dient.*

Häufigkeit: arbeitstäglich, mind. einmal pro Messserie

Qualitätsziele: NH₄: 15 %; NO₃: 12 %, NO₂: 18 %

Diese Ausschlussgrenzen gelten für Konzentrationen in der Mitte des Arbeitsbereiches.

6.1.4 Spannweitenkontrolle

Matrix: reale Proben

Häufigkeit: arbeitstäglich, mind. einmal pro Messserie

Qualitätsziel: relative Spannweite ≤ 15 %

Anmerkung 3: *Die Konzentration der zur Spannweitenkontrolle herangezogenen Probe sollte mindestens dreimal so hoch wie die Bestimmungsgrenze sein.*

Eine Spannweitenkontrolle ist erforderlich, wenn ansonsten nur Einfachbestimmungen durchgeführt werden.

Anmerkung 4: *Das Führen von grafischen Kontrollkarten nach LAWA-AQS-Merkblatt A-2 wird empfohlen. Auch andere Darstellungen sind möglich.*

6.2 Externe Qualitätssicherung

Zur externen Qualitätssicherung ist eine regelmäßige Teilnahme an den jeweils angebotenen und vereinbarten Ringversuchen bzw. Vergleichsuntersuchungen zwingend notwendig. Die bei Ringversuchen zu erreichenden Qualitätsziele richten sich nach Konzentrationsniveau und Matrix und sind von der jeweiligen Planungsgruppe festzulegen.

Im Anhang in Tabelle 3 sind Ergebnisse aus Länderübergreifenden Ringversuchen der LAWA für Ammonium und Nitrit in der Matrix Abwasser wiedergegeben.

6.3 Absicherung der Ergebnisse

Zur Absicherung des Analysenergebnisses können eine Reihe von Maßnahmen ergriffen werden, z. B.:

- Messung von Verdünnungen zur Prüfung von Matrixeinflüssen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Konzentration: ≤ 15 %
- Messung mit Standardaddition
- Messung mit einer weiteren geeigneten Analysenmethode

Oktober 2018	Photometrische Bestimmung von Ammonium, Nitrat und Nitrit in Wässern	P-4
-----------------	---	------------

7 Literatur

- [1] DIN 38402-11 (A 11); Probenahme von Abwasser (Februar 2009)
- [2] DIN 38402-12 (A 12); Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- [3] DIN 38402-13 (A 13); Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- [4] DIN EN ISO 5667-6 (A 15); Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern (Dezember 2016)
- [5] DIN 38402-16 (A 16); Probenahme aus dem Meer (August 1987)
- [6] DIN 38402-20 (A 20); Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)

Weiterführende Literatur

W. Funk et al.: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005

P-4	Photometrische Bestimmung von Ammonium, Nitrat und Nitrit in Wässern	Oktober 2018
------------	---	--------------

Anhang

AQS-Maßnahme	Matrix	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Linearitätstest nach DIN 38402-51 (A 51) sofern eine lineare Bezugsfunktion vorliegt	Standardlösungen	In der Einübungsphase und bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen; danach i. d. R. mindestens einmal in 3 Jahren.	Nachweis der Linearität	
Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze sowie Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze	Standardlösungen ¹	◆ nach wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen; ◆ mindestens einmal in 3 Jahren		
Blindwertkontrolle	entionisiertes Wasser	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie	Informationswert < Informationswert Nachweisgrenze	Ergebnisse können graphisch in einem sog. Blindwertblatt eingetragen werden
Mittelwertkontrolle	Standardlösung, Konzentration im Schwerpunkt des Arbeitsbereiches	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie	siehe Abschn. 6.1.3	siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2
Spannweitenkontrolle	reale Proben	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie	relative Spannweite ≤ 15 %	siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2

Tabelle 2: Maßnahmen zur internen Qualitätssicherung

¹ Im Einzelfall kann es erforderlich sein, eine Matrixanpassung vorzunehmen.

Oktober 2018	Photometrische Bestimmung von Ammonium, Nitrat und Nitrit in Wässern	P-4
-----------------	---	------------

Anhang

AMMONIUM (DIN 38406-5 (E5 – 1)), Matrix Abwasser

Datum	Anzahl Labore	Mittelwert (mg/l)	SR (mg/l)	VR (%)
05/2010 24. LÜRV*	23	3,551	0,186	5,24
	26	5,218	0,204	3,91
	25	10,38	0,542	5,23
	24	15,32	0,612	4,02
	29	25,64	1,056	4,12
	20	40,48	1,934	4,78
11/2012 30. LÜRV*	27	3,371	0,168	4,97
	28	5,295	0,245	4,63
	22	11,46	0,632	5,51
	33	19,16	0,853	4,45
	27	32,30	1,581	4,90
	28	42,23	2,363	5,60
11/2014 36. LÜRV	16	3,614	0,150	4,15
	13	4,666	0,267	5,73
	11	14,381	0,549	3,82
	18	23,40	0,995	4,25
	15	34,50	1,352	3,92
	14	47,18	1,578	3,35

* Hier sind auch einige Ergebnisse enthalten, die mit DIN 38406-5 (E5 – 2) ermittelt wurden

NITRIT (DIN EN 26777 (D 10)), Matrix Abwasser

Datum	Anzahl Labore	Mittelwert (mg/l)	SR (mg/l)	VR (%)
05/2010 24. LÜRV	39	0,162	0,006	3,57
	29	0,260	0,010	3,87
	33	0,339	0,012	3,67
	35	0,514	0,017	3,36
	34	0,777	0,020	2,55
	33	0,908	0,034	3,71
11/2012 30. LÜRV	31	0,242	0,012	5,00
	31	0,307	0,008	2,49
	30	0,467	0,012	2,61
	33	0,630	0,025	4,01
	33	0,760	0,037	4,82
	30	0,992	0,030	3,06
11/2014 36. LÜRV	26	0,324	0,009	2,81
	24	0,401	0,014	3,47
	26	0,494	0,016	3,33
	24	0,639	0,020	3,09
	26	0,805	0,033	4,05
	24	0,975	0,033	3,40

Tabelle 3: Ringversuchskennndaten