

Oktober 2018	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	P-13
-----------------	--	-------------

Photometrische Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor in Wässern

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 5667-3 (A 21); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (März 2013)
- DIN 38402-30 (A 30); Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- 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 EN ISO 6878 (D 11); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (September 2004)
- DIN 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 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 8.

2 Zweck

Das Merkblatt enthält Hinweise für die Bestimmung von Gesamtphosphor und Orthophosphat in Wässern wie z.B. Binnengewässern, Meerwasser, Niederschlagswasser, Grundwasser, Rohwasser und Abwasser und legt Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung fest. Dieses Merkblatt bezieht sich auf die DIN EN ISO 6678 (D 11).

Für die FIA- und CFA-Methoden findet das LAWA-AQS-Merkblatt P-16 Anwendung.

3 Gerätschaften und deren Reinigung

Die Proben sind in Borosilicatglasflaschen oder Polyalkylenflaschen abzufüllen.

Die Probenahmebehälter sind vor ihrem Einsatz sorgfältig zu reinigen. Im Allgemeinen ist die Reinigung in einer Laborspülmaschine unter Verwendung von phosphatfreiem Reinigungsmittel und gründlicher Nachspülung mit entionisiertem Wasser ausreichend.

P-13	Photometrische Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor in Wässern	Oktober 2018
-------------	--	-----------------

4 Probenahme und Konservierung

Die Probenahme ist gemäß den in Abschnitt 8 genannten Normen [1–6] durchzuführen. Je nach Aufgabenstellung sind Stichproben oder zeit- bzw. durchflussproportionale Mischproben zu entnehmen. Bei Untersuchung der Originalprobe ist erforderlichenfalls eine Probenteilung nach DIN 38402-30 (A 30) vorzunehmen.

Für die Bestimmung des gelösten Orthophosphats ist die Probe unmittelbar nach der Probenahme über ein 0,45 µm-Membranfilter zu filtrieren. Vor Gebrauch wird das Filter phosphatfrei gewaschen. Die ersten 10 ml des Filtrats werden verworfen.

Anmerkung 1: *Bei Verwendung von regenerierter Cellulose als Filtermaterial erübrigt sich der Waschvorgang, da dieses Material in der Regel blindwertfrei ist. Bei anderen Filtermaterialien hat sich das Waschen mit 30 bis 40 °C warmen entionisiertem Wasser bewährt.*

In Grundwässern ist die Bestimmung des gelösten Anteils ggf. wegen des ausfallenden Eisen-(III)-Phosphats nur unter inerten Probenahme- und Filtrationsbedingungen möglich. Dabei müssen klare Grundwasserproben oder Filtrate zur Vermeidung von nachfolgenden Ausfällungen sofort mit Schwefelsäure auf pH < 2 angesäuert werden.

Die Proben sind in einer Kühlbox (ca. 4 °C) zu transportieren.

Orthophosphat: Die Bestimmung des o-Phosphats sollte, wenn möglich innerhalb von 24 h erfolgen. Während dieser Zeit ist die Probe gekühlt (ca. 4 °C) aufzubewahren. Darüber hinaus ist eine Konservierung mit Schwefelsäure auf pH-Wert von 1 möglich.

Gesamtphosphor: Die nicht konservierte Probe sollte ebenfalls innerhalb von 24 h untersucht werden. Mit Schwefelsäure auf pH < 2 angesäuerte Proben sind bei Lagerung im Kühlschrank (4 °C) ca. 4 Wochen stabil.

Von einer Konservierung der Probe durch Einfrieren ist für die Bestimmung des Orthophosphats abzuraten, da es beim Auftauen zu irreversiblen und inhomogen verteilten Ausfällungen (z. B. Proteinausfällungen) kommen kann.

5 Probenvorbehandlung

Vor der Entnahme eines Aliquots sind gekühlte Proben auf Raumtemperatur zu bringen. Für die Bestimmung des Gesamtphosphors müssen inhomogene Proben gemäß DIN 38402-30 (A 30) homogenisiert werden, wobei für Proben mit einem erhöhten Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (ab ca. 500 mg/l) eine Dispergierung (z. B. mit Ultraturrax) unumgänglich ist.

6 Durchführung

Die Bestimmung von Orthophosphat erfolgt entsprechend DIN EN ISO 6878 (D 11) Abschn. 4 photometrisch als molybdänaktives Phosphat (Molybdänblaureaktion) aus der filtrierten Probe.

Für die Bestimmung von Gesamtphosphor ist ein Aufschluss notwendig (s. DIN EN ISO 6878 (D 11) Abschn. 7.4 und Abschn. 8.4). Das dabei entstehende Orthophosphat wird ebenfalls mit Hilfe der Molybdänblaureaktion bestimmt.

Anmerkung 2: *Gemäß Abwasserverordnung (AbwV) ist im Rahmen des Vollzuges dieser Verordnung und des Abwasserabgabengesetzes (AbwAG) nur der Aufschluss nach Abschn. 7.4 der Norm (Peroxodisulfat-Aufschluss) zulässig [7].*

Oktober 2018	Photometrische Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor in Wässern	P-13
-----------------	--	-------------

6.1 Aufschlussverfahren für die Gesamtphosphorbestimmung

In DIN EN ISO 6878 (D 11) werden zwei alternative Aufschlussverfahren genannt. Für geringer belastete Wässer ist der Peroxodisulfat-Aufschluss (Abschn. 7.4) geeignet, bei höher belasteten Wässern wird der Salpetersäure/Schwefelsäureaufschluss (Abschn. 8.4) angewendet. In der Praxis bewährt hat sich auch der Säureaufschluss mit einem H_2SO_4 - H_2O_2 -Gemisch und anschließender Hydrolyse kondensierter Phosphate [8]. Zum Aufschluss von Proben mit geringen Konzentrationen ($< 0,05 \text{ mg/l}$) werden bei dieser Methode Quarzgefäße empfohlen.

Anmerkung 3: *Der in der DIN EN ISO 11905-1 (H 36) [9] beschriebene Peroxodisulfat-Druckaufschluss für Stickstoffverbindungen ist ebenfalls für die Bestimmung von Gesamtphosphor geeignet (für wenig belastete Wässer). Auf diese Weise lassen sich mit einem Aufschluss sowohl Gesamtstickstoff als auch Gesamtphosphor bestimmen (siehe auch LAWA-AQS-Merkblatt P-12).*

Die mit den verschiedenen Aufschlüssen erhaltenen Ergebnisse können – abhängig von der jeweiligen Probenmatrix – mehr oder weniger stark differieren. Die Befunde sind bei einem Säureaufschluss häufig etwas höher als beim Peroxodisulfat-Aufschluss. Die zu verwendende Aufschlussmethode ist zweckmäßigerweise vor Beginn der Analysen mit dem Auftraggeber abzustimmen.

6.2 Photometrische Bestimmung des Orthophosphats

Es sind die für die photometrischen Analysenmethoden üblichen Maßnahmen zu beachten, wie z. B.:

- Kontrolle der Wellenlänge,
- Vermeidung von Luftblasen in den Messküvetten,
- Vermeidung von Schlierenbildung,
- Beseitigung einer störenden Eigenfärbung,
- ggf. Beseitigung einer Trübung.

7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätssicherung (AQS)

7.1 Interne Qualitätssicherung

Die Maßnahmen der laborinternen Qualitätssicherung sind in der Tabelle 1 im Anhang zusammengestellt.

7.1.1 Bestimmung von Orthophosphat

Es sind messplatzbezogen folgende interne Kontrollmaßnahmen vorzunehmen:

– 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.

P-13	Photometrische Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor in Wässern	Oktober 2018
-------------	--	--------------

Matrix: Standardlösung

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

– **Blindwertkontrolle**

Matrix: entionisiertes Wasser

Häufigkeit: arbeitstäglich, mind. einmal pro Messserie

Qualitätsziel: Informationswert < Informationswert Nachweisgrenze

Anmerkung 4: *Liegt keine verifizierte Nachweisgrenze vor, kann auch die halbe Bestimmungsgrenze als Qualitätsziel verwendet werden.*

Messung des Blindwertes:

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

– **Mittelwertkontrolle**

Matrix: Kaliumdihydrogenphosphat-Standardlösung

Achtung: Der Kontrollstandard muss täglich neu aus einer eigens hierfür hergestellten Stammlösung angesetzt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards dient.

Die Konzentration ist abhängig von der Aufgabenstellung. Der Gehalt sollte etwa in der Mitte des Messereichs liegen.

Häufigkeit: arbeitstäglich

Qualitätsziel: Ausschlussgrenzen $\leq 10\%$ des Sollwertes

– **Spannweitenkontrolle**

Matrix: reale Proben

Häufigkeit: arbeitstäglich, mind. einmal pro Messserie

Qualitätsziel: relative Spannweite $\leq 15\%$

Anmerkung 5: *Die Konzentration der zur Spannweitenkontrolle herangezogenen Probe sollte mindestens dreimal so hoch wie die Bestimmungsgrenze sein.*

Eine Spannweitenkontrolle ist erforderlich, wenn ansonsten Einfachbestimmungen durchgeführt werden.

Anmerkung 6: *Das Führen von grafischen Kontrollkarten nach LAWA-AQS-Merkblatt A-2 wird empfohlen. Auch andere Darstellungen sind möglich.*

7.1.2 Bestimmung von Gesamtphosphor

Es sind messplatzbezogen folgende interne Kontrollmaßnahmen vorzunehmen:

– **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

Oktober 2018	Photometrische Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor in Wässern	P-13
-----------------	--	-------------

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.

– **Mittelwertkontrolle zum Gesamtverfahren**

Matrix: Lösung von β -Glycerophosphat-Dinatriumsalz-Pentahydrat

Die Konzentration ist abhängig von der Aufgabenstellung. Der Gehalt sollte etwa in der Mitte des Messbereiches liegen.

Häufigkeit: arbeitstäglich

Qualitätsziel: Ausschlussgrenzen $\leq 10 \%$ des Sollwertes

– **Blindwertkontrolle**

Pro Aufschlussserie ist mindestens eine Blindwertbestimmung durchzuführen. Dabei ist ggf. die zur Konservierung verwendete Schwefelsäure mit zu berücksichtigen.

Matrix: entionisiertes Wasser

Häufigkeit: arbeitstäglich

Qualitätsziel: Informationswert Blindwert < Informationswert Nachweisgrenze

Anmerkung 7: *Liegt keine verifizierte Nachweisgrenze vor, kann auch die halbe Bestimmungsgrenze verwendet werden.*

– **Kontrolle der Spannweite**

Die Spannweitenkontrolle ist erforderlich, wenn nicht regelmäßig Doppelbestimmungen gemacht werden.

Matrix: reale Proben

Häufigkeit: arbeitstäglich mindestens einmal

Qualitätsziel: rel. Spannweite $\leq 20 \%$

7.2 Externe Qualitätssicherung

Im Rahmen der externen Qualitätskontrolle ist eine Teilnahme an den angebotenen Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen zwingend vorgeschrieben.

7.3 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: $\leq 15 \%$
- Messung mit Standardaddition
- Messung mit einer weiteren geeigneten Analysenmethode

P-13	Photometrische Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor in Wässern	Oktober 2018
-------------	--	-----------------

8 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)
- [7] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV), neugefasst durch Bek. v. 17.06.2004, BGBl. I S. 1108, 2625; zuletzt geändert durch Art. 1 der Verordnung vom 22.08.2018. BGBl. I S. 1327
- [8] Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung Band 1, Gustav-Fischer-Verlag, Jena 1986
- [9] DIN EN ISO 11905-1 (H 36) Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Stickstoff – Teil 1: Bestimmung von Stickstoff nach oxidativem Aufschluss mit Peroxodisulfat (August 1998)

Oktober 2018	Photometrische Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor in Wässern	P-13
-----------------	---	------

Anhang

AQS-Maßnahme	Matrix	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Linearitätstest nach DIN 38402-51 (A 51) sofern eine lineare Bezugsfunktion vorliegt	Kaliumdihydrogenphosphat-Standard	In der Eintübphase und bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen, danach i. d. R. einmal pro 3 Jahre.	Nachweis der Linearität	
Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze sowie Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze	o-Phosphatbest.: Standardlösungen ¹ Gesamtposphorbest.: β-Glycerophosphat	♦ nach wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen; ♦ mindestens einmal jährlich		
Blindwertkontrolle	entionisiertes Wasser	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie	Informationswert < Informationswert Nachweisgrenze	s. LAWA-AQS-Merkblatt A-2
Mittelwertkontrolle	o-Phosphatbest.: Kaliumdihydrogenphosphat Gesamtposphorbest.: β-Glycerophosphat	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie	siehe Abschn. 7.1	Konzentration in der Mitte des Messbereiches
Spannweitenkontrolle	reale Proben	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie	o-Phosphatbest.: relative Spannweite ≤ 15 % Gesamtposphorbest.: relative Spannweite ≤ 20 %	

Tabelle 1: Maßnahmen zur internen Qualitätssicherung

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