

DIN EN 973

**DIN**

ICS 71.100.80

Ersatz für  
DIN EN 973:2002-11 und  
DIN EN 973/A1:2003-11

**Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen  
Gebrauch –  
Natriumchlorid zum Regenerieren von Ionenaustauschern;  
Deutsche Fassung EN 973:2009**

Chemicals used for treatment of water intended for human consumption –  
Sodium chloride for regeneration of ion exchangers;  
German version EN 973:2009

Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation  
humaine –  
Chlorure de sodium pour la régénération des résines échangeuses d'ions;  
Version allemande EN 973:2009

Gesamtumfang 57 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN



## **Nationales Vorwort**

Dieses Dokument (EN 973:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR (Frankreich) gehalten wird. Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 119-04-02 AA „Wasseraufbereitung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm in Deutschland wird vom deutschen Fachgremium NA 119-04-02 AA unter Bezugnahme auf die in der Einleitung der Europäischen Norm angegebenen Vorbehalte auf die in Deutschland für Trinkwasser geltenden Rechtsvorschriften, insbesondere die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001), verwiesen.

Für die in Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

EN ISO 3696     siehe DIN ISO 3696

## **Änderungen**

Gegenüber DIN EN 973:2002-11 und DIN EN 973/A1:2003-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Der Anwendungsbereich und die allgemeinen Reinheitskriterien wurden präzisiert;
- b) die im Rahmen der Produktkennzeichnung erforderlichen Angaben wurden modifiziert.

## **Frühere Ausgaben**

DIN 19604: 1956-03, 1970-02, 1991-03  
DIN EN 973: 2002-11  
DIN EN 973/A1: 2003-11

## **Nationaler Anhang NA** (informativ)

### **Literaturhinweise**

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

*Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung (Artikel 1 Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch) (Trinkwasserverordnung — TrinkwV) vom 21.05.2001, Bundesgesetzblatt Teil 1 (2001), Nr 24, S. 959–980<sup>1)</sup>*

---

1) Nachgewiesen in der DITR-Datenbank der DIN Software GmbH, zu beziehen bei: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

**Deutsche Fassung**

**Produkte zur Aufbereitung von Wasser  
für den menschlichen Gebrauch —  
Natriumchlorid zum Regenerieren von Ionenaustauschern**

Chemicals used for treatment of water intended  
for human consumption —  
Sodium chloride for regeneration  
of ion exchangers

Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau  
destinée à la consommation humaine —  
Chlorure de sodium pour la régénération des résines  
échangeuses d'ions

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 23. Juli 2009 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

**Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel**

# Inhalt

|                                                                                                                                                         | Seite     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Vorwort .....                                                                                                                                           | 3         |
| Einleitung.....                                                                                                                                         | 4         |
| <b>1 Anwendungsbereich .....</b>                                                                                                                        | <b>5</b>  |
| <b>2 Normative Verweisungen .....</b>                                                                                                                   | <b>5</b>  |
| <b>3 Beschreibung .....</b>                                                                                                                             | <b>5</b>  |
| 3.1 Identifizierung .....                                                                                                                               | 5         |
| 3.2 Handelsformen.....                                                                                                                                  | 6         |
| 3.3 Physikalische Eigenschaften .....                                                                                                                   | 6         |
| 3.4 Chemische Eigenschaften .....                                                                                                                       | 8         |
| <b>4 Reinheitskriterien.....</b>                                                                                                                        | <b>8</b>  |
| 4.1 Allgemeines .....                                                                                                                                   | 8         |
| 4.2 Zusammensetzung des Handelsproduktes .....                                                                                                          | 8         |
| 4.3 Verunreinigungen und Nebenbestandteile .....                                                                                                        | 8         |
| 4.4 Chemische Parameter .....                                                                                                                           | 9         |
| <b>5 Prüfverfahren .....</b>                                                                                                                            | <b>9</b>  |
| 5.1 Probenahme .....                                                                                                                                    | 9         |
| 5.2 Analysen .....                                                                                                                                      | 10        |
| <b>6 Kennzeichnung — Transport — Lagerung .....</b>                                                                                                     | <b>10</b> |
| 6.1 Lieferformen .....                                                                                                                                  | 10        |
| 6.2 Gefahren- und Sicherheitskennzeichnung nach EG-Richtlinien .....                                                                                    | 10        |
| 6.3 Transportvorschriften und -kennzeichnung .....                                                                                                      | 11        |
| 6.4 Produktkennzeichnung .....                                                                                                                          | 11        |
| 6.5 Lagerung.....                                                                                                                                       | 11        |
| <b>Anhang A (informativ) Allgemeine Angaben zu Natriumchlorid .....</b>                                                                                 | <b>12</b> |
| A.1 Herkunft .....                                                                                                                                      | 12        |
| A.2 Anwendung .....                                                                                                                                     | 12        |
| A.3 Regeln für die sichere Handhabung und Verwendung.....                                                                                               | 12        |
| A.4 Verhalten im Notfall .....                                                                                                                          | 13        |
| <b>Anhang B (normativ) Analysenverfahren .....</b>                                                                                                      | <b>14</b> |
| B.1 Bestimmung von Antimon, Arsen, Cadmium, Chrom, Blei, Nickel und Selen (induktiv gekoppeltes Plasma/optische Emissionsspektrometrie (ICP/OES)) ..... | 14        |
| B.2 Bestimmung von Gesamt-Quecksilber (Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie) .....                                                                    | 19        |
| B.3 Bestimmung von wasserlöslichem Hexacyanoferrat(II) (Molekulare Absorptionsspektrometrie).....                                                       | 25        |
| B.4 Bestimmung von Kalium (Flammenatomabsorptionsspektrometrie).....                                                                                    | 29        |
| <b>Anhang C (informativ) Bestimmung von Cadmium, Chrom, Nickel und Blei (Flammenatomabsorptionsspektrometrie) .....</b>                                 | <b>33</b> |
| C.1 Bestimmung von Cadmium .....                                                                                                                        | 33        |
| C.2 Bestimmung von Chrom .....                                                                                                                          | 37        |
| C.3 Bestimmung von Nickel .....                                                                                                                         | 41        |
| C.4 Bestimmung von Blei .....                                                                                                                           | 44        |
| <b>Anhang D (informativ) Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen (Atomabsorptionsspektrometrie — Hydrid-Verfahren) .....</b>                            | <b>49</b> |
| D.1 Kurzbeschreibung .....                                                                                                                              | 49        |
| D.2 Störungen .....                                                                                                                                     | 49        |
| D.3 Reagenzien .....                                                                                                                                    | 49        |
| D.4 Geräte.....                                                                                                                                         | 51        |
| D.5 Durchführung.....                                                                                                                                   | 53        |
| D.6 Berechnung .....                                                                                                                                    | 54        |
| <b>Literaturhinweise .....</b>                                                                                                                          | <b>55</b> |

## Vorwort

Dieses Dokument (EN 973:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2010 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 973:2002.

Die Unterschiede zwischen dieser Ausgabe und EN 973:2002 sind redaktionell, um die Texte dieser Reihe anzugleichen.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

## **Einleitung**

Hinsichtlich möglicher nachteiliger Auswirkungen des in dieser Norm beschriebenen Produktes auf die Qualität des für den menschlichen Gebrauch bestimmten Wassers wird auf Folgendes hingewiesen:

- a) Diese Norm enthält keine Angaben darüber, ob das Produkt in den einzelnen Mitgliedstaaten der EU oder der EFTA ohne Einschränkungen angewendet werden darf.
- b) Es sollte beachtet werden, dass vorhandene nationale Vorschriften über die Verwendung und/oder die Eigenschaften dieses Produktes gültig bleiben, bis entsprechende europäische Regelungen verabschiedet worden sind.

**ANMERKUNG** Eine Übereinstimmung mit dieser Norm bedeutet keine gleichzeitige Annahme oder Zulassung des Produktes in einem der Mitgliedsländer der EU oder EFTA. Die Anwendung des in dieser Europäischen Norm behandelten Produktes unterliegt den jeweiligen Regelungen der nationalen autorisierten Stellen.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm gilt für Natriumchlorid für den ausschließlichen Einsatz in Anlagen zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch bzw. zur Behandlung von Trinkwasser zum Regenerieren von Ionenaustauschern. Sie beschreibt die Eigenschaften und legt die Anforderungen sowie die entsprechenden Prüfverfahren für Natriumchlorid fest. Sie enthält Angaben zu dessen Anwendung in der Wasseraufbereitung.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*

ISO 2479, *Sodium chloride for industrial use — Determination of matter insoluble in water or in acid and preparation of principal solutions for other determinations*

ISO 2480, *Sodium chloride for industrial use — Determination of sulphate content — Barium sulphate gravimetric method*

ISO 2482, *Sodium chloride for industrial use — Determination of calcium and magnesium contents — EDTA complexometric methods*

ISO 2483, *Sodium chloride for industrial use — Determination of the loss of mass at 110 °C*

ISO 3165, *Sampling of chemical products for industrial use — Safety in sampling*

ISO 6206, *Chemical products for industrial use — Sampling — Vocabulary*

ISO 6227, *Chemical products for industrial use — General method for determination of chloride ions — Potentiometric method*

ISO 8213, *Chemical products for industrial use — Sampling techniques — Solid chemical products in the form of particles varying from powders to coarse lumps*

## 3 Beschreibung

### 3.1 Identifizierung

#### 3.1.1 Chemische Bezeichnung

Natriumchlorid.

#### 3.1.2 Synonyme oder allgemeine Bezeichnungen

Salz, Regeneriersalz.

#### 3.1.3 Relative molekulare Masse

58,45.

#### **3.1.4 Summenformel**

NaCl.

#### **3.1.5 Chemische Formel**

NaCl.

#### **3.1.6 CAS-Registrier-Nummer<sup>1)</sup>**

7647-14-5.

#### **3.1.7 EINECS-Nummer<sup>2)</sup>**

231-598-3.

### **3.2 Handelsformen**

Das Produkt ist als Steinsalz, Meer- und Siedesalz erhältlich. Es wird als rieselfähiges, kristallines oder kompaktiertes Produkt geliefert.

### **3.3 Physikalische Eigenschaften**

#### **3.3.1 Äußere Form**

Das Produkt ist weiß, kristallin.

#### **3.3.2 Dichte**

Die Dichte des Kristalls beträgt 2,16 g/cm<sup>3</sup> bei 20 °C.

Das Schüttgewicht ist von der Korngrößenverteilung abhängig.

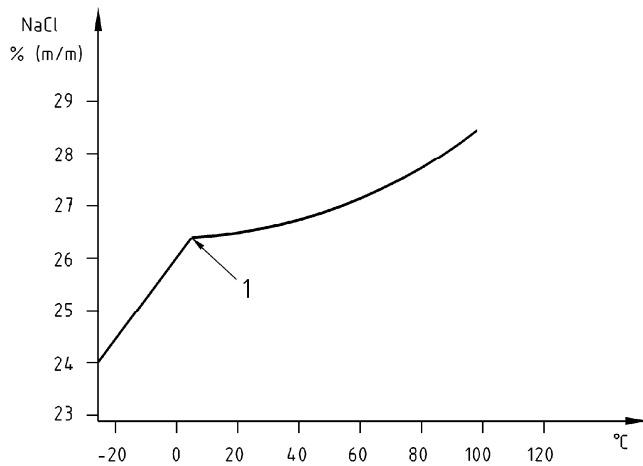
#### **3.3.3 Löslichkeit (in Wasser)**

Die Löslichkeit des Produkts ist von der Temperatur, wie in Bild 1 angegeben, abhängig.

---

1) Chemical Abstracts Service Registry Number.

2) Altstoffverzeichnis der EU (en: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (EINECS)).



| Temperatur<br>°C | NaCl-Lösung<br>% (Massenanteil) |
|------------------|---------------------------------|
| -10              | 25,0                            |
| 0                | 26,34                           |
| 10               | 26,35                           |
| 20               | 26,43                           |
| 30               | 26,56                           |
| 40               | 26,71                           |
| 50               | 26,89                           |
| 60               | 27,09                           |
| 70               | 27,30                           |
| 80               | 27,53                           |
| 90               | 27,80                           |
| 100              | 28,12                           |

### Legende

1 Übergangspunkt

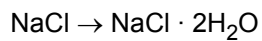


Bild 1 — Das System Natriumchlorid — Wasser

### 3.3.4 Dampfdruck

Nicht anwendbar.

### 3.3.5 Siedepunkt bei 100 kPa<sup>3)</sup>

Nicht anwendbar.

### 3.3.6 Schmelzpunkt

802 °C.

### 3.3.7 Spezifische Wärme

Ungefähr 850 J/(kg · K) bei 25 °C für den Feststoff.

### 3.3.8 Viskosität (dynamische)

Die Viskosität einer gesättigten Lösung bei 20 °C beträgt ungefähr 1,9 mPa·s.

### 3.3.9 Kritische Temperatur

Nicht anwendbar.

### 3.3.10 Kritischer Druck

Nicht anwendbar.

---

3) 100 kPa = 1 bar.

### **3.3.11 Mechanische Härte**

Die Härte von festem Salz liegt bei 2 bis 2,5 nach der Mohs-Härteskala.

## **3.4 Chemische Eigenschaften**

Natriumchlorid ist stabil, nicht flüchtig. Wässrige Lösungen weisen gute elektrische Leitfähigkeit auf.

Natriumchlorid wird durch eine Anzahl von Säuren zersetzt. Es reagiert mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und starken Oxidationsmitteln. Die Reaktionen sind oft komplex und erfordern für den vollständigen Ablauf die Zufuhr von Wärmeenergie.

ANMERKUNG Unter bestimmten Bedingungen können Salzlösungen zur Korrosion metallischer Oberflächen führen.

## **4 Reinheitskriterien**

### **4.1 Allgemeines**

Diese Europäische Norm gibt die Mindestreinheitskriterien für Natriumchlorid zum Regenerieren von Ionenaustauschern zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch an. Grenzwerte sind für solche Verunreinigungen angegeben worden, die häufig im Produkt auftreten. Wenn die Rohstoffe oder das Herstellungsverfahren zum Auftreten anderer Verunreinigungen führen, ist dies dem Anwender und falls notwendig den zuständigen Behörden mitzuteilen.

ANMERKUNG Anwender dieses Produktes sollten auf der Grundlage der nationalen Bestimmungen prüfen, ob dieses einen geeigneten Reinheitsgrad für die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch besitzt, und dabei die Rohwasserbeschaffenheit, die erforderliche Dosierung, den Gehalt an anderen Verunreinigungen und von im Produkt enthaltenen Begleitstoffen, die nicht in dieser Produktnorm benannt sind, in Betracht ziehen.

Grenzwerte sind für solche Verunreinigungen und chemischen Parameter angegeben worden, die in signifikanten Mengen aus den angewandten Herstellungsverfahren und Rohstoffen stammen können. Wenn das Herstellungsverfahren oder die Rohstoffe zum Auftreten signifikanter Mengen von Verunreinigungen, Nebenbestandteilen oder Zusätzen führen, ist dies dem Anwender mitzuteilen.

### **4.2 Zusammensetzung des Handelsproduktes**

Der Natriumchloridgehalt im trockenen Produkt darf nicht niedriger sein als:

- Qualität A: 99,4 % (Massenanteil) für getrocknetes NaCl;
- Qualität B: 98,5 % (Massenanteil) für getrocknetes NaCl.

ANMERKUNG Ein Antbackmittel, Natrium- oder Kaliumhexacyanoferrat<sup>4)</sup>, ist bis zu einer maximalen Menge von 20 mg/kg, ausgedrückt als Hexacyanoferratanion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ , im Endprodukt zulässig. Zur Bestimmung siehe B.3.

### **4.3 Verunreinigungen und Nebenbestandteile**

Das Produkt muss den Anforderungen in Tabelle 1 und Tabelle 2 entsprechen.

---

4) E-Nummer 535 oder 536 (siehe [2]).

**Tabelle 1 — Verunreinigungen**

| Verunreinigung           | Grenzwert<br>Massenanteil bezogen auf den NaCl-Gehalt<br>% |            |            |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|------------|------------|
|                          |                                                            | Qualität A | Qualität B |
| Wasserunlösliche Anteile | max.                                                       | 0,05       | 0,35       |

**Tabelle 2 — Gehalt an Feuchte**

| Verunreinigung    | Grenzwert<br>Massenanteil bezogen auf den NaCl-Gehalt<br>% |                |                     |
|-------------------|------------------------------------------------------------|----------------|---------------------|
|                   |                                                            | Trockenes Salz | Ungetrocknetes Salz |
| Gehalt an Feuchte | max.                                                       | 0,6            | 5                   |

Calcium, Kalium, Magnesium und Sulfat sind natürliche Verunreinigungen. Ihr Gehalt ist nicht relevant.

#### 4.4 Chemische Parameter

Das Produkt muss den Anforderungen in Tabelle 3 entsprechen.

**Tabelle 3 — Chemische Parameter**

| Element                                                                                                                                                             | Grenzwert<br>mg/kg Handelsprodukt |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Arsen (As) max.                                                                                                                                                     | 13                                |
| Cadmium (Cd) max.                                                                                                                                                   | 1,3                               |
| Chrom (Cr) max.                                                                                                                                                     | 13                                |
| Quecksilber (Hg) max.                                                                                                                                               | 0,26                              |
| Nickel (Ni) max.                                                                                                                                                    | 13                                |
| Blei (Pb) max.                                                                                                                                                      | 13                                |
| Antimon (Sb) max.                                                                                                                                                   | 2,6                               |
| Selen (Se) max.                                                                                                                                                     | 2,6                               |
| ANMERKUNG Andere chemische Parameter und Indikatorparameter, die in der EG-Richtlinie 98/83/EG (siehe [1]) aufgeführt sind, sind für Natriumchlorid nicht relevant. |                                   |

## 5 Prüfverfahren

### 5.1 Probenahme

Für die Analyse ist eine Probe von etwa 500 g zu nehmen, wobei sicherzustellen ist, dass sie für die gesamte Charge repräsentativ ist und ISO 3165 sowie ISO 6206 beachtet werden. Die Laborproben sind in Übereinstimmung mit ISO 8213 herzustellen.

ANMERKUNG Es sollte sichergestellt werden, dass während der Probenahme keine Substanzen in eine Probe eingeschleppt werden.

## 5.2 Analysen

### 5.2.1 Hauptbestandteil

Der Massenanteil an Natriumchlorid (NaCl) wird auf der Basis der Ergebnisse der Bestimmungen von Sulfat (nach ISO 2480), Halogenen (nach ISO 6227), Calcium und Magnesium (nach ISO 2482), Kalium (siehe B.4) und dem Trocknungsverlust (nach ISO 2483) berechnet. Berechne Sulfat als Calciumsulfat und nicht verbrauchtes Calcium als Calciumchlorid, es sei denn, der Sulfatgehalt in der Probe übersteigt die Menge, die zur Bildung von Calciumsulfat benötigt wird. In diesem Fall berechne Calcium als Calciumsulfat und überschüssiges Sulfat als Magnesiumsulfat und das noch verbleibendes Sulfat als Natriumsulfat. Berechne nicht verbrauchtes Magnesium als Magnesiumchlorid. Berechne Kalium als Kaliumchlorid. Berechne nicht verbrauchte Halogenide als Natriumchlorid. Gebe den Natriumchloridmassenanteil in % bezogen auf Trockensubstanz an, indem der prozentuale Massenanteil an Natriumchlorid mit  $100/(100-P)$  multipliziert wird, wobei  $P$  der Prozentanteil des Trocknungsverlustes ist (siehe 5.2.2.2).

### 5.2.2 Verunreinigungen

#### 5.2.2.1 In Wasser unlösliche Stoffe

Der Gehalt an in Wasser unlöslichen Stoffen ist nach ISO 2479 zu bestimmen.

#### 5.2.2.2 Gehalt an Feuchte

Der Massenverlust bei 110 °C ist nach ISO 2483 zu bestimmen.

### 5.2.3 Chemische Parameter

#### 5.2.3.1 Arsen, Cadmium, Chrom, Nickel, Blei, Antimon, Selen

Der Gehalt an toxischen Substanzen, außer Quecksilber, ist durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/OES) zu bestimmen (siehe B.1).

ANMERKUNG Alternativ kann der Gehalt an bestimmten chemischen Parametern durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt werden. Die Analyseverfahren werden in Anhang C und Anhang D angegeben.

#### 5.2.3.2 Quecksilber

Der Quecksilbergehalt ist mit Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie zu bestimmen (siehe B.2).

## 6 Kennzeichnung — Transport — Lagerung

### 6.1 Lieferformen

Natriumchlorid muss als Schüttgut in loser Form oder in Säcken verpackt geliefert werden.

Damit die Reinheit des Produktes nicht beeinträchtigt wird, dürfen die Gebinde zuvor für kein anderes Produkt verwendet worden sein oder sie müssen vor Verwendung speziell gereinigt und vorbereitet werden.

### 6.2 Gefahren- und Sicherheitskennzeichnung nach EG-Richtlinien<sup>5)</sup>

Natriumchlorid unterliegt keinen Kennzeichnungsregelungen.

---

5) Siehe [3].

ANMERKUNG Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG zur Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe und deren Ergänzungen und Änderungen für die Europäische Union enthält eine Auflistung durch die EU eingestufte Stoffe. Stoffe, die nicht in Anhang I aufgeführt sind, sollten auf Basis ihrer spezifischen Eigenschaften der Richtlinie entsprechend von derjenigen Person eingestuft werden, die für den Vertrieb der Substanz verantwortlich ist.

### 6.3 Transportvorschriften und -kennzeichnung

Natriumchlorid wird nicht unter einer UN-Nummer geführt<sup>6)</sup>. Natriumchlorid ist nicht als Gefahrgut für den Transport auf dem Straßen-, Schienen-, See- oder Luftweg klassifiziert.

### 6.4 Produktkennzeichnung

Die Produktkennzeichnung muss mindestens Folgendes enthalten:

- den Namen: „Natriumchlorid, Regeneriersalz“ oder „Natriumchlorid, Salz für die Wasserenthärtung“, „festes getrocknetes Salz“ oder „ungetrocknetes Salz“, den Handelsnamen und die Qualität;
- die Nettomasse;
- den Namen und die Adresse des Lieferanten und/oder Herstellers;
- die Angabe „Dieses Produkt entspricht EN 973“.

### 6.5 Lagerung

#### 6.5.1 Langzeitstabilität

Natriumchlorid ist bei trockener Lagerung langfristig haltbar.

#### 6.5.2 Unzulässige Lagerungsbedingungen

Natriumchlorid muss unter hygienischen und sicheren Bedingungen gelagert werden, um jegliches Risiko einer Verunreinigung zu vermeiden.

Natriumchlorid muss getrennt von Schwefelsäure, Phosphorsäure sowie starken Oxidantien aufbewahrt werden.

---

6) Nummer der Vereinten Nationen, auch Stoffnummer genannt (en: United Nations Number).

## **Anhang A** (informativ)

### **Allgemeine Angaben zu Natriumchlorid**

#### **A.1 Herkunft**

- a) Steinsalz: Salz aus Salzlagerstätten verschiedener geologischer Formationen, aus urzeitlichen Meeren stammend;
- b) Meersalz: durch Verdunsten von Meerwasser mit Hilfe von Wind- und Sonneneinwirkung gewonnenes Salz;
- c) Siedesalz: durch Verdampfen von Wasser aus Sole in einer speziellen Verdampferanlage gewonnenes kristallines Salz.

#### **A.2 Anwendung**

##### **A.2.1 Funktion**

In Ionenaustauscheranlagen erfolgt das Regenerieren des Ionenaustauscherharzes mittels einer Natriumchlorid-Lösung.

##### **A.2.2 Anwendungsform des Produktes**

Gesättigte Natriumchlorid-Lösung, die vor Gebrauch verdünnt wird.

##### **A.2.3 Salzverbrauch zum Regenerieren von Ionenaustauschern**

Der Verbrauch ist variabel und abhängig vom Mineralgehalt des Wassers, dem Typ des Ionenaustauscherharzes und der Leistung der Anlage.

##### **A.2.4 Dosiermittel**

Eine geeignete Dosiervorrichtung wie z. B. eine Dosierpumpe regelt die Salzzugabe.

##### **A.2.5 Nebeneffekte in Ionenaustauscheranlagen**

Keine.

##### **A.2.6 Entfernen des überschüssigen Produktes**

Nicht anwendbar.

#### **A.3 Regeln für die sichere Handhabung und Verwendung**

Es sind keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen erforderlich.

## **A.4 Verhalten im Notfall**

### **A.4.1 Erste Hilfe**

Nicht anwendbar.

### **A.4.2 Unbeabsichtigte Freisetzung**

Das Produkt sollte gesammelt werden, und der Bereich sollte danach mit viel Wasser gespült werden.

### **A.4.3 Brandbekämpfung**

Natriumchlorid ist nicht brennbar.

## Anhang B (normativ)

### Analysenverfahren

#### B.1 Bestimmung von Antimon, Arsen, Cadmium, Chrom, Blei, Nickel und Selen (induktiv gekoppeltes Plasma/optische Emissionsspektrometrie (ICP/OES))

##### B.1.1 Allgemeines

Der Messbereich für jedes Element ist in Tabelle B.1 angegeben.

Tabelle B.1 — Konzentrationsbereiche

| Element | Konzentrationsbereich in mg/kg Handelsprodukt |
|---------|-----------------------------------------------|
| As      | 1,0 bis 50                                    |
| Cd      | 0,15 bis 50                                   |
| Cr      | 0,1 bis 50                                    |
| Ni      | 0,25 bis 50                                   |
| Pb      | 2,5 bis 50                                    |
| Sb      | 2,0 bis 50                                    |
| Se      | 1,0 bis 50                                    |

**ANMERKUNG** Die Leistungen der ICP/OES-Geräte können von einem Gerät zum anderen variieren und können auch durch die Qualität der verwendeten Reagenzien beeinflusst werden. Die angegebenen Werte sollten also als Anhaltswerte betrachtet werden.

Die Bestimmungsgrenzen, die in Tabelle B.1 angegeben sind, basieren auf der Gleichung LOQ (limit of quantification) =  $10 \times s_r$ , wobei  $s_r$  die Standardabweichung für die Wiederholpräzision der Proben ist, die einen Elementgehalt in der Nähe des erwarteten LOQ hat.

##### B.1.2 Kurzbeschreibung

Auflösen der Probe in Salpetersäure (0,1 mol/l) und direktes Zerstäuben der sauren Lösung in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma, das durch Hochfrequenz erzeugt wird. Messung der Strahlung bei spezifischen Wellenlängen unter Verwendung von Hintergrundkorrektur.

**ANMERKUNG** Ein Referenzelement (als interner Standard) wie Scandium, Yttrium, Kobalt usw. kann die Qualität der Ergebnisse verbessern, vor allem bei simultan messenden Spektrometern. Jede Erwähnung dieses optionalen Reagenzes (hier Scandium) erfolgt in Klammern.

##### B.1.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in anerkannter Analysenqualität vorliegen, und das verwendete Wasser muss der Qualität 3 nach EN ISO 3696 entsprechen.

Alle zubereiteten Lösungen in Polyethylen- oder Polytetrafluorethylen(PTFE)-Kolben aufbewahren, um eine Kontamination zu vermeiden.

**B.1.3.1 Salpetersäure-Lösung**,  $\rho \approx 1,40$  g/ml, Massenanteil 65 %.

**B.1.3.2 Salzsäure-Lösung**,  $\rho \approx 1,19$  g/ml, Massenanteil 37 %.

**B.1.3.3 Natriumchlorid-Lösung**,  $c(\text{NaCl}) = 250$  g/l.

250 g sehr reines NaCl (höchster Reinheitsgrad) in Wasser lösen und in einen 1 000-ml-Messkolben geben. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

ANMERKUNG Ein sehr reines Salz ist ein Salz mit Elementgehalten mindestens zehnmals niedriger als die für die Methode zugelassenen unteren Grenzwerte in Tabelle B.1.

**B.1.3.4 Scandium-Lösung (Referenzelement)**,  $c(\text{Sc}) = 50$  mg/l.

50 ml einer Scandium-Stammlösung  $c(\text{Sc}) = 1\,000$  mg/l in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren, 10 ml Salpetersäure (B.1.3.1) hinzufügen. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**B.1.3.5 As-, Cd-, Cr-, Ni-, Pb-, Sb- oder Se-Element-Stammlösung**,  $c(\text{Element}) = 1\,000$  mg/l, handelsübliche Lösung.

**B.1.3.6 Argon**, der Druck darf nicht weniger als 700 kPa betragen, und das verwendete Argon darf als komprimiertes oder verflüssigtes Gas vorliegen.

## B.1.4 Geräte

Übliche Labor- und Glasgeräte sowie:

ANMERKUNG Alle Gefäße (Glasgefäße, Polyethylen-, Polypropylen-, Polytetrafluorethylen(PTFE)-Kolben) sollten nacheinander mit Salzsäure  $c(\text{HCl}) \approx 6$  mol/l und Wasser gewaschen werden.

**B.1.4.1 Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma-ICP/OES**, ausgestattet mit einem Zerstäuber für hohe Salzkonzentrationen. Das Gerät kann simultan oder sequentiell messen. Die Parameter des Spektrometers sowie die Arbeitsbedingungen sind in Tabelle B.2 angegeben.

**Tabelle B.2 — Parameter und Arbeitsbedingungen des Spektrometers**

| Parameter                  | Einheit | Spezifikation                |
|----------------------------|---------|------------------------------|
| Typ                        |         | Mono- und/oder Polychromator |
| Argon-Befeuchtung (Wasser) |         | ja                           |
| Argon-Mengen (B.1.3.6):    |         |                              |
| — Plasma                   | l/min   | 12 bis 15                    |
| — Hilfsgas                 | l/min   | $\approx 1,5$                |
| — Zerstäuber               | l/min   | $\approx 0,7$                |
| Probendurchfluss           | ml/min  | $\approx 1,5$                |
| HF-Leistung                | W       | 1 000 bis 1 250              |
| Integrationszeit:          |         |                              |
| — simultane Messung        | s       | 10                           |
| — sequenzielle Messung     | s       | 3                            |

### B.1.5 Durchführung

#### B.1.5.1 Probenmenge

Etwa 10 g der Laborprobe auf 0,1 g genau einwiegen (*m*).

#### B.1.5.2 Prüflösung

Die Probenmenge (B.1.5.1) und Wasser in einen 100-ml-Messkolben überführen und bis zur Lösung rühren. 1 ml Salpetersäure (B.1.3.1) [und 5 ml Scandium-Lösung (B.1.3.4)] zufügen, bis zur Marke mit Wasser auffüllen und homogenisieren.

#### B.1.5.3 Kalibrieren und Überprüfen der Lösungen

40 ml der Natriumchlorid-Lösung (B.1.3.3), 1 ml Salpetersäure (B.1.3.1), [5 ml der Scandium-Lösung (B.1.3.4)] und die in Tabelle B.3 angegebenen Volumina der Stammlösung (B.1.3.5) in eine Reihe von 100-ml-Messkolben pipettieren, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**Tabelle B.3 — Kalibrierlösungen für die verschiedenen Elemente**

| Kalibrierlösung | Mono-Element Lösung | Korrespondierende Konzentration<br>(As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb, Se) |
|-----------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Nr              | ml                  | mg/l                                                            |
| 1 <sup>a</sup>  | 0                   | 0                                                               |
| 2 <sup>b</sup>  | 0,250               | 2,50                                                            |
| 3               | 0,500               | 5,00                                                            |
| 4 <sup>c</sup>  | 0,500               | 5,00                                                            |

<sup>a</sup> Blindwertlösung.  
<sup>b</sup> Lösung zur Überprüfung der Linearität.  
<sup>c</sup> Kontroll-Lösung, hergestellt mit verschiedenen Pipetten, Kolben und, wenn möglich, anderen Stammlösungen.

#### B.1.5.4 Bestimmung

##### B.1.5.4.1 Vorbereitung des Gerätes

Alle Geräteparameter des optischen Emissions-Spektrometers (B.1.4.1) entsprechend der Bedienungsanleitung des Geräteherstellers einstellen.

Die Analyse durch Eingabe der Linien in Tabelle B.4, der Hintergrundkorrektur, der Konzentration der Kalibrierlösungen 1 und 3 entsprechend B.1.5.3 (und des internen Standards) vorbereiten.

Tabelle B.4 — Wellenlänge je Element

| Element             | Wellenlänge<br>nm |                              |
|---------------------|-------------------|------------------------------|
|                     | Linie             | Hintergrund                  |
| As                  | 189,082           | mit jedem Gerät zu bestimmen |
|                     | 193,759           |                              |
| Cd                  | 214,438           |                              |
|                     | 228,802           |                              |
| Cr                  | 267,716           |                              |
| Ni                  | 221,647           |                              |
| Pb                  | 168,220           |                              |
| Sb                  | 217,581           |                              |
| Se                  | 196,026           |                              |
| Sc                  | 424,683           |                              |
| (interner Standard) | oder<br>361,384   |                              |

#### B.1.5.4.2 Spektrometrische Messungen

Die Messungen müssen mindestens fünfmal (Integrationsperioden) wiederholt werden.

Nach jeder Lösung mit der Blindwertlösung (Lösung 1) spülen.

Das Spektrometer mit den Kalibrierlösungen 1 und 3 (B.1.5.3) kalibrieren.

Die Linearität der Kalibrierkurve ist durch Messung der folgenden Kalibrierlösungen (B.1.5.3), die als unbekannte Lösungen anzusehen sind, zu kontrollieren und zu überprüfen:

- Lösung 3;
- Lösung 1;
- Lösung 1;
- Lösung 2;
- Lösung 4;
- Lösung 3.

Die Messung folgendermaßen fortsetzen:

- Lösung 3;
- Lösung 1;
- Lösung 1;
- Prüflösung (B.1.5.2);
- Lösung 3;
- Lösung 1 (B.1.5.3);
- Lösung 1 (B.1.5.3).

## B.1.6 Angabe der Ergebnisse

### B.1.6.1 Auswertung

Falls erforderlich, muss mit den Ergebnissen der Probenlösung und der Kontroll-Lösungen 2 und 4 eine Driftkorrektur durchgeführt werden:

- bei Driften der Null-Linie durch Interpolation der beiden zweiten Messungen (die erste könnte kreuzkontaminiert sein) der Blindwertlösung (Lösung 1);
- bei Driften der Empfindlichkeit durch Interpolation zwischen den Messungen der Lösung 3.

**ANMERKUNG** Proben unbekannter Zusammensetzung sollten auf die Anwesenheit von Matrix-Effekten, die durch andere Bestandteile als Natriumchlorid verursacht werden, überprüft werden, indem man die Standard-Additionsmethode anwendet.

### B.1.6.2 Berechnung

Der Gehalt des Elements in der Probe,  $c(\text{Element})$  in Milligramm je Kilogramm Natriumchlorid, ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$c(\text{Element}) = \frac{100}{m} \times c \quad (1)$$

Dabei ist

- $m$  die Masse der Probenmenge (B.1.5.1) in Gramm;
- $c$  die korrigierte Konzentration des Elements in der Prüflösung (B.1.5.2) in Milligramm je Liter.

### B.1.6.3 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Von mehreren Laboratorien durchgeführte Ringanalysen an Proben ergaben die nachfolgenden statistischen Ergebnisse, wobei jedes Laboratorium die von ein und demselben Ausführenden in dreifacher Bestimmung erzielten Ergebnisse eingebracht hat.

Tabelle B.5 — Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

| Element | $c(\text{Element})$ |  | $s_r$ | $s_R$ |
|---------|---------------------|--|-------|-------|
| As      | 0,84                |  | 0,11  | 0,18  |
|         | 2,04                |  | 0,08  | 0,17  |
|         | 8,16                |  | 0,21  | 0,58  |
| Cd      | 0,02                |  | 0,01  | 0,02  |
|         | 0,40                |  | 0,02  | 0,02  |
|         | 8,00                |  | 0,11  | 0,20  |
| Cr      | 0,00                |  | 0,01  | 0,03  |
|         | 0,39                |  | 0,01  | 0,03  |
|         | 7,96                |  | 0,08  | 0,26  |
| Pb      | 0,80                |  | 0,16  | 0,24  |
|         | 1,92                |  | 0,26  | 0,29  |
|         | 7,76                |  | 0,26  | 0,51  |
| Ni      | -0,04               |  | 0,03  | 0,13  |
|         | 0,37                |  | 0,02  | 0,11  |
|         | 8,04                |  | 0,06  | 0,25  |
| Sb      | 0,76                |  | 0,17  | 0,21  |
|         | 2,20                |  | 0,23  | 0,84  |
|         | 7,92                |  | 0,34  | 1,33  |
| Se      | 0,76                |  | 0,09  | 0,11  |
|         | 1,96                |  | 0,11  | 0,11  |
|         | 7,88                |  | 0,27  | 0,37  |

Dabei ist

$c(\text{Element})$  der Element-Massenanteil (Mittelwert), in Milligramm Element je Kilogramm Salz;  
 $s_r$  die Standardabweichung für Wiederholpräzision, in Milligramm Element je Kilogramm Salz;  
 $s_R$  die Standardabweichung für Vergleichpräzision, in Milligramm Element je Kilogramm Salz.

## B.2 Bestimmung von Gesamt-Quecksilber (Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie)

### B.2.1 Allgemeines

Die Methode ist anwendbar auf Produkte, deren Massenanteil an Quecksilber größer oder gleich 20 µg/kg ist.

ANMERKUNG Die hier angegebene untere Bestimmungsgrenze kann nur erreicht werden, wenn die Durchführung unter optimalen Bedingungen ausgeführt wird:

- geschultes Laborpersonal, das Erfahrung mit dieser Methode hat;
- saubere, nur für diese Bestimmung verwendete Glasgefäße;
- optimale Geräteeinstellungen;
- sehr niedriger Quecksilber-Gehalt der Raumluft;
- hochreine Reagenzien.

## B.2.2 Kurzbeschreibung

Lösen der Probe in einer Mischung von Wasser, Natriumchlorat und Salzsäure.

Oxidation mit dem naszierenden Chlor, wodurch alles Quecksilber in ionogenes Quecksilber(II) überführt wird.

Reduktion des Überschusses an Oxidationsmittel durch Hydroxylammonium-Chlorid und Quecksilber(II) durch Zinn(II)-chlorid zu atomarem Quecksilber.

Austreiben des Quecksilbers mit einem Gasstrom und Messung der Absorption bei einer Wellenlänge von 253,7 nm.

## B.2.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in anerkannter Analysenqualität vorliegen, den geringst möglichen Quecksilbergehalt aufweisen, und das verwendete Wasser muss der Qualität 3 nach EN ISO 3696 entsprechen

Alle Reagenzien in Glasflaschen aufbewahren.

**B.2.3.1 Natriumchlorid** mit einem Quecksilbergehalt unter 20 µg/kg.

**B.2.3.2 Salzsäure**,  $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/l}$  (azeotropes Gemisch).

Diese Lösung wie folgt reinigen.

Zu 500 ml Wasser 5 ml Schwefelsäure, Dichte  $\rho \approx 1,84 \text{ g/ml}$ , Massenanteil 96 % und 500 ml Salzsäure, Dichte  $\rho \approx 1,19 \text{ g/ml}$ , Massenanteil 37 %, hinzufügen. Die azeotrope Mischung destillieren.

**B.2.3.3 Natriumchlorat ( $\text{NaClO}_3$ )**, Lösung etwa 100 g/l.

**B.2.3.4 Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )**, Lösung etwa 4 g/l.

4 g Kaliumdichromat in 500 ml Wasser lösen. 500 ml Salpetersäure,  $\rho \approx 1,40 \text{ g/ml}$ , Massenanteil 65 %, hinzufügen und homogenisieren.

**B.2.3.5 Zinn(II)-chlorid ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )**, Lösung etwa 100 g/l.

25 g Zinn(II)-chlorid Dihydrat in 50 ml warmer Salzsäure,  $\rho \approx 1,19 \text{ g/ml}$ , Massenanteil 37 %, lösen. Abkühlen lassen und 1 g bis 2 g metallisches Zinn zugeben. Mit Wasser auf 250 ml verdünnen und homogenisieren. Diese Lösung erst unmittelbar vor Gebrauch herstellen und 30 min Stickstoff langsam durch die Lösung leiten, um Quecksilber zu beseitigen.

Sicherstellen, dass die Oxidation des festen Zinn(II)-chlorides durch Luft verhindert wird.

**B.2.3.6 Hydroxylammoniumchlorid ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )**, Lösung etwa 100 g/l.

**B.2.3.7 Quecksilber, Stammlösung (I)**,  $c(\text{Hg}) = 1\,000 \text{ mg/l}$ , handelsübliche Standardlösung, oder wie folgt hergestellt:

- 1,354 g Quecksilber(II)-chlorid ( $\text{HgCl}_2$ ) in 50 ml Salzsäure (B.2.3.2) lösen und 50 ml Kaliumdichromat-Lösung (B.2.3.4) hinzufügen; in einen 1 000-ml-Messkolben überführen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren;
- diese Lösung kühl und dunkel aufbewahren und nach zwei Monaten erneuern.

#### B.2.3.8 Quecksilber, Stammlösung (II), $c(\text{Hg}) = 1 \text{ mg/l}$ .

Diese Lösung unmittelbar vor Gebrauch durch sukzessives Verdünnen der Stammlösung (I) (B.2.3.7) herstellen. 50 ml Kaliumdichromat-Lösung (B.2.3.4) hinzufügen, um 1 000 ml fertiger Lösung zu erhalten.

#### B.2.3.9 Luft oder Stickstoff

Nur ein Gas verwenden, welches kein Quecksilber oder andere Komponenten enthält, die Strahlung bei einer Wellenlänge von 253,7 nm absorbieren können.

ANMERKUNG Vorhandenes Quecksilber sollte durch einen Aktivkohlefilter entfernt werden.

### B.2.4 Geräte

Übliche Laborgeräte und Glasgefäße.

ANMERKUNG Alle neuen Glasgeräte, die für diese Bestimmung verwendet werden, auch Kolben für Reagenzien und Proben, sollten wie nachfolgend beschrieben gewaschen und nach jedem Arbeitsgang sorgfältig mit Wasser gespült werden:

- mit einer Bürste und Spülmittel, wenn die Gefäßwände fettig sind;
- mit verdünnter Salpetersäure,  $c(\text{HNO}_3) \approx 7 \text{ mol/l}$ .

Die Glasgefäße sollten überprüft werden, indem man mehrere Blindbestimmungen ausführt, bis zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden, bevor man sie für aktuelle Bestimmungen verwendet. Danach sollten diese Glasgefäße nur für die Quecksilberbestimmung benutzt werden.

#### B.2.4.1 Apparatur zur Bestimmung von Quecksilber

Ein Beispiel für eine geeignete Apparatur ist in Bild B.1 dargestellt. Dabei kommt ein Messsystem mit offenem Kreislauf zur Anwendung, das grundsätzlich über Folgendes verfügt:

##### B.2.4.1.1 Atomabsorptionsspektrometer.

##### B.2.4.1.2 Quecksilber-Hohlkathodenlampe.

##### B.2.4.1.3 Quecksilber-Niederdruckdampfampe.

**B.2.4.1.4 Messzelle**, mindestens 10 cm optische Weglänge, mit Fenstern, die für Strahlung von 253,7 nm durchlässig sind.

##### B.2.4.1.5 Reaktionsgefäß

Zum Beispiel eine 100-ml-Gas-Waschflasche mit gesinterter oder zur Spitze ausgezogenem Gas-Eintritt und einer Markierung bei 60 ml verwenden.

Die Flasche mit Wasser auffüllen, wenn sie nicht im Gebrauch ist.

Falls verschiedene Flaschen verwendet werden, ist zu prüfen, ob identische Ergebnisse erhalten werden.

Spuren von Zinn(IV)-oxid, die sich möglicherweise an den Gefäßwandungen niedergeschlagen haben, müssen mit Salzsäure,  $\rho \approx 1,19 \text{ g/ml}$ , Massenanteil 37 %, entfernt werden.

## B.2.5 Durchführung

### B.2.5.1 Probenmenge

Etwa 10 g ( $m_1$ ) der Laborprobe auf 0,1 g einwiegen.

### B.2.5.2 Prüflösung

Die Probenmenge (B.2.5.1) in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben geben und 30 ml Wasser zugeben.

ANMERKUNG Die Probenlösung sollte nicht nach ISO 2479 hergestellt werden, da in diesen Lösungen Quecksilberverluste auftreten können.

### B.2.5.3 Blindwertlösung

30 ml Wasser in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben geben.

### B.2.5.4 Kalibrierlösungen

Um den Einfluss des Natriumchloridgehaltes auf die Bildung von Quecksilber zu berücksichtigen, ist für die Herstellung der Kalibrierlösungen eine der Probenmenge (B.2.5.1) entsprechende Menge Natriumchlorid zu verwenden.

In eine Reihe von 100-ml-Erlenmeyerkolben werden 10 g Natriumchlorid (B.2.3.1), 30 ml Wasser und die in Tabelle B.6 angegebenen Volumina der Quecksilber-Stammlösung (II) (B.2.3.8) gegeben.

Tabelle B.6 — Kalibrierlösungen für Quecksilber

| Kalibrierlösung | Quecksilber-Stammlösung (II) | Korrespondierende Masse Quecksilber |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Nr              | ml                           | µg                                  |
| 1 <sup>a</sup>  | 0                            | 0                                   |
| 2               | 0,5                          | 0,5                                 |
| 3               | 1,0                          | 1,0                                 |
| 4               | 1,5                          | 1,5                                 |
| 5               | 2,0                          | 2,0                                 |
| 6               | 3,0                          | 3,0                                 |

<sup>a</sup> Blindwertlösung.

### B.2.5.5 Bestimmung

#### B.2.5.5.1 Mineralisierung

Mit den Erlenmeyerkolben, die nach B.2.5.2, B.2.5.3 und B.2.5.4 vorbereitet wurden, wie folgt fortfahren:

Einige Glasperlen, 4 ml Salzsäure (B.2.3.2) und 3 ml Natriumchlorat-Lösung (B.2.3.3) zugeben. Erhitzen und 5 min kochen.

Abkühlen lassen und quantitativ in einen 100-ml-Messkolben überführen. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

### B.2.5.5.2 Vorbereitung des Spektrometers

Die Quecksilber-Lampe (B.2.4.1.2 oder B.2.4.1.3) in das Spektrometer (B.2.4.1.1) einsetzen. Den Lampenstrom, den Spalt und den Luft- oder Stickstoff-Strom entsprechend der Bedienungsanleitung des Gerätes einstellen. Die Wellenlänge auf das Emissions-Maximum bei etwa 253,7 nm einstellen.

### B.2.5.5.3 Spektrometrische Messungen

Ein maximales Signal erhält man nur unter optimalen Bedingungen. Zum Beispiel haben der Gasstrom und die Wartezeit zwischen Zinn(II)-chlorid-Zugabe und dem Beginn des Austreibens einen großen Einfluss auf die Peak-Höhe. Eine typische Wartezeit liegt in der Größenordnung von 5 min. Deshalb müssen diese Parameter für jedes Gerät und jede Matrix experimentell bestimmt werden.

Die maximale Absorption hängt auch sehr stark von der Temperatur der Lösung während der Belüftung ab ( $A = 3\%$  je Grad Celsius bei Raumtemperatur). Deshalb müssen alle Lösungen die gleiche Temperatur haben.

Proben- und Blindwertlösung müssen zur gleichen Zeit mit denselben Reagenzien gemessen werden.

Mit den nach B.2.5.5.1 hergestellten Lösungen wie folgt fortfahren:

- 10,0 ml der Lösung (B.2.5.5.1) und 3,0 ml Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (B.2.3.6) in das Reaktionsgefäß (B.2.4.1.5) pipettieren;
- bis zur Marke (60 ml) mit Wasser auffüllen, 2 ml Zinn(II)-chlorid-Lösung (B.2.3.5) zugeben und das Gefäß (B.2.4.1.5) sofort in die Apparatur (B.2.4.1) einsetzen;
- Schütteln, um zu homogenisieren, und einige Minuten stehen lassen;
- Luft oder Stickstoff durch das Reaktionsgefäß leiten und die maximale Absorption bestimmen. Den Gasstrom abstellen und das Reaktionsgefäß entfernen;
- das Gefäß mit Kaliumdichromatlösung (B.2.3.4) waschen, um alle Spuren von Zinn(II) zu oxidieren und sorgfältig mit Wasser spülen.

ANMERKUNG Proben unbekannter Zusammensetzung sollten auf die Anwesenheit von Matrix-Effekten, die durch andere Bestandteile als Natriumchlorid verursacht werden, überprüft werden, indem man die Standard-Additionsmethode anwendet.

### B.2.5.5.4 Kalibrierkurve

Die Absorption der Blindwertlösung von den Absorptionen jeder anderen Kalibrierlösung (B.2.5.4) subtrahieren und eine grafische Darstellung zeichnen und die zur Vorbereitung der Kalibrierlösungen angewandten Massen Quecksilber (Hg) in Mikrogramm über der Abszisse und die zugehörigen korrigierten Absorptionswerte über der Ordinate auftragen.

## B.2.6 Angabe der Ergebnisse

### B.2.6.1 Berechnung

Der Quecksilbergehalt der Probe,  $c(\text{Hg})$ , in Milligramm je Kilogramm Natriumchlorid, ist gegeben durch die Gleichung:

$$c(\text{Hg}) = \frac{1\,000}{m_1} (m_3 - m_2) \quad (2)$$

Dabei ist

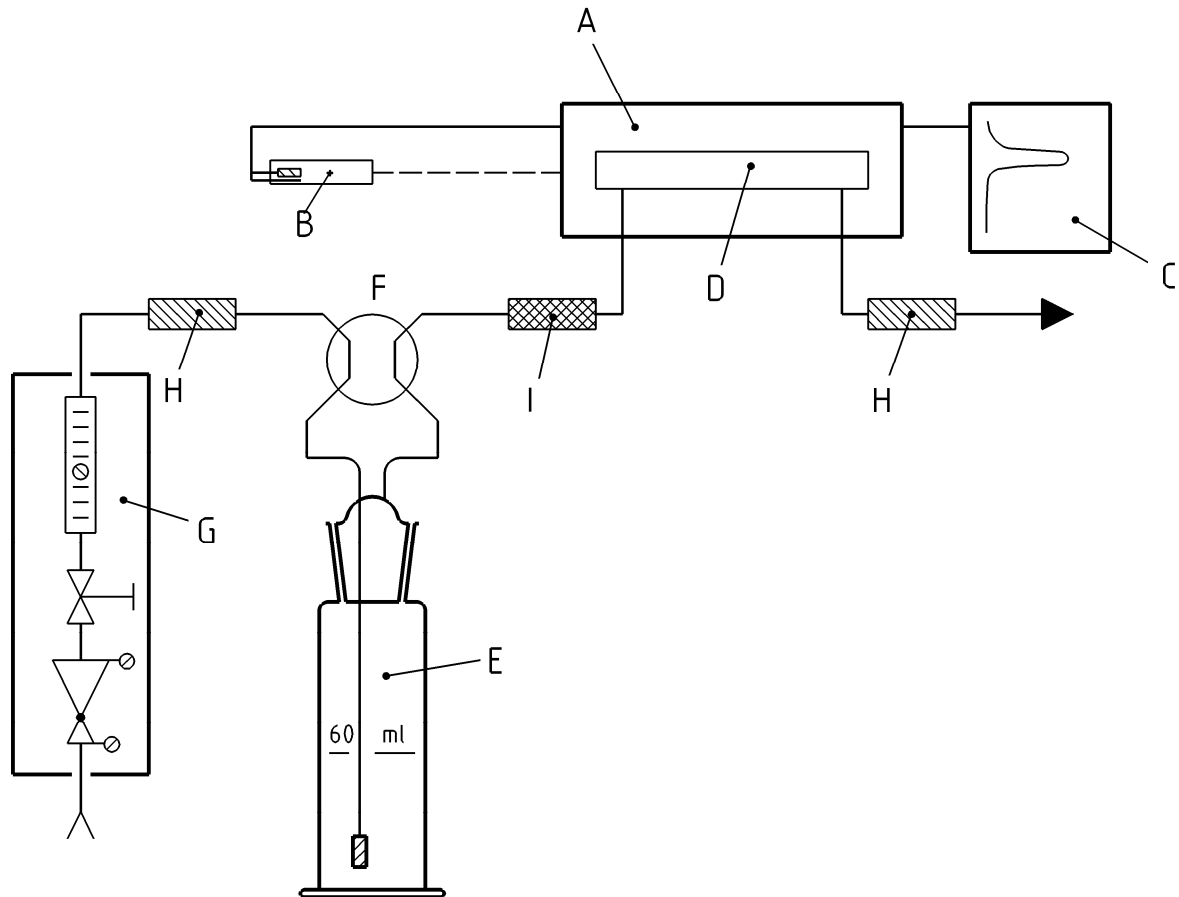
- $m_1$  die Masse der Probenmenge (B.2.5.1) in Gramm;
- $m_2$  die Masse Quecksilber (Hg) in Mikrogramm, die der Absorption der Blindwertlösung (B.2.5.5.3) entspricht;
- $m_3$  die Masse Quecksilber (Hg) in Mikrogramm, die der Absorption der Probenlösung (B.2.5.5.3) entspricht.

### **B.2.6.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision**

Analysen, die an drei Proben von verschiedenen Laboratorien ausgeführt wurden, ergaben die folgenden statistischen Ergebnisse, wobei von jedem Laboratorium Resultate mitgeteilt wurden, die derselbe Laborant in einer Doppelbestimmung erhielt.

**Tabelle B.7 — Wiederholpräzision und Vergleichpräzision**

|                                                                     | <b>Steinsalz</b>   | <b>Siedesalz</b>   | <b>Meersalz</b>    |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Zahl der Laboratorien                                               | 14                 | 12                 | 12                 |
| Ergebnisse, Hg in µg/kg                                             |                    |                    |                    |
| Mittelwert                                                          | < LOQ <sup>a</sup> | < LOQ <sup>a</sup> | < LOQ <sup>a</sup> |
| Standardabweichung für:                                             |                    |                    |                    |
| — Wiederholpräzision ( $s_r$ )                                      | 3,98               | 2,78               | 3,12               |
| — Vergleichpräzision ( $s_R$ )                                      | 24,10              | 11,42              | 15,98              |
| <sup>a</sup> LOQ = Bestimmungsgrenze (en: Limit of quantification). |                    |                    |                    |



### Legende

- A Atomabsorptionsspektrometer oder Quecksilberdampf-Messgerät
- B Quecksilber-Hohlkathodenlampe oder Niederdruckdampfampe
- C Schreiber oder Anzeigeeinheit für maximale Peakhöhe
- D Messzelle
- E Reaktionsgefäß mit Gaseinlass aus gesintertem Glas oder ausgezogene Spitze
- F Vierwegehahn
- G Durchfluss-Regelung (z. B. Druckregler, Nadelventil und Durchflussmessgerät)
- H Absorptionsrohr mit Aktivkohle
- I Absorptionsrohr mit Trockenmittel

**Bild B.1 — Bestimmung von Quecksilber mit Atomabsorptionsspektrometrie — Typische Apparatur**

## B.3 Bestimmung von wasserlöslichem Hexacyanoferrat(II) (Molekulare Absorptionsspektrometrie)

### B.3.1 Allgemeines

Die Methode ist auf Produkte anwendbar, deren Hexacyanoferrat(II)-Gehalt, ausgedrückt als  $K_4[Fe(CN)_6]$ , im Bereich von

- 2,5 mg/kg bis 40 mg/kg Salz unter Anwendung der direkten Methode,
- 0,25 mg/kg bis 4 mg/kg Salz unter Anwendung der Filtrationsmethode

liegt.

### B.3.2 Kurzbeschreibung

Ferrocyanide [Hexacyanoferrat(II)] und Eisen(II) bilden in saurer Lösung den Eisen(II)-hexacyanoferrat(II)-Komplex, der in Anwesenheit von Eisen(III) sofort zu Eisen(III)-hexacyanoferrat,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Berliner Blau) oxidiert wird.

Die Extinktion dieses Komplexes wird bei einer Wellenlänge von etwa 700 nm gemessen.

Berliner Blau kann mit einem Membranfilter abfiltriert werden. Nach dem Auflösen in Kalilauge kann Berliner Blau in stark reduziertem Volumen erneut gebildet werden.

### B.3.3 Reagenzien

Falls nichts anderes angegeben, ausschließlich Chemikalien analytischen Reinheitsgrades verwenden, das Wasser muss EN ISO 3696, Qualität 3, entsprechen.

**B.3.3.1 Natriumchlorid**, frei von Hexacyanoferrat.

**B.3.3.2 Schwefelsäure-Lösung**,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,5 \text{ mol/l}$ .

**B.3.3.3 Kaliumhydroxid-Lösung**,  $c(\text{KOH}) \approx 0,05 \text{ mol/l}$ .

#### B.3.3.4 Fe(II)-Fe(III)-Lösung

200 g Ammoniumeisen(II)-sulfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  und 25 g Ammoniumeisen(III)-sulfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{F}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  in einem 1 000-ml-Messkolben in Wasser lösen, 100 ml Schwefelsäure-Lösung (B.3.3.2) zugeben, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

Die Lösung filtrieren und in einer dunklen Flasche aufbewahren.

**B.3.3.5 Kaliumhexacyanoferrat(II), Stammlösung (I)**,  $c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 1,000 \text{ g/l}$ .

1,000 g Kaliumhexacyanoferrat(II),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , in einen 1 000-ml-Messkolben einwiegen, in Wasser lösen, 5 ml Kaliumhydroxid-Lösung (B.3.3.3) zufügen, bis zur Marke mit Wasser auffüllen und homogenisieren.

In einer dunklen Flasche bis maximal 1 Monat aufbewahren.

**B.3.3.6 Kaliumhexacyanoferrat(II), Stammlösung (II)**,  $c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 50,0 \text{ mg/l}$ .

50,0 ml der Stammlösung (I) (B.3.3.5) und 5 ml Kaliumhydroxid-Lösung (B.3.3.3) in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

Diese Lösung unmittelbar vor Gebrauch herstellen.

### B.3.4 Geräte

Übliches Laborgerät und:

**B.3.4.1 Spektralphotometer** oder

**B.3.4.2 Filterphotometer**, ausgestattet mit einem Filter mit einer maximalen Durchlässigkeit zwischen 690 nm und 710 nm.

ANMERKUNG Gerätetyp (Spektralphotometer oder Filterphotometer), Schichtdicke der Küvette und Wellenlänge (Filtertyp) angeben.

**B.3.4.3 Membranfilter**, etwa 50 mm Durchmesser, 0,3 µm maximale Probenweite.

### B.3.5 Durchführung

#### B.3.5.1 Einwaage

Etwa 100 g (*m*) Probenmenge auf 0,1 g genau einwiegen.

#### B.3.5.2 Probenlösung

Die Einwaage (B.3.5.1) und Wasser in einen 500-ml-Messkolben einbringen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

#### B.3.5.3 Blindwertlösung

Lösung von 100 g Natriumchlorid (B.3.3.1) je Liter.

#### B.3.5.4 Kalibrierung

##### B.3.5.4.1 Kalibrierlösungen

In eine Reihe von fünf 100-ml-Messkolben, 10,0 g Natriumchlorid (B.3.3.1) und die Volumina der Stammlösung (II) (B.3.3.6) nach Tabelle B.8 einbringen. Mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnen und 10 ml Kaliumhydroxid-Lösung hinzufügen (B.3.3.3).

**Tabelle B.8 — Kalibrierlösungen**

| <b>Kalibrierlösung</b> | <b>Stammlösung(II)</b><br>(B.3.3.6) | <b>Masse</b><br>$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ |
|------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|
| Nr                     | ml                                  | µg                                          |
| 1 <sup>a</sup>         | 0                                   | 0                                           |
| 2                      | 2                                   | 100                                         |
| 3                      | 5                                   | 250                                         |
| 4                      | 10                                  | 500                                         |
| 5                      | 15                                  | 750                                         |

<sup>a</sup> Nullkalibrierlösung.

##### B.3.5.4.2 Farbentwicklung

In jeden Messkolben 5 ml Schwefelsäure-Lösung (B.3.3.2) und 5 ml Fe(II)-Fe(III)-Lösung (B.3.3.4.) geben, wobei nach jeder Zugabe zu homogenisieren ist. Bis zur Marke mit Wasser auffüllen, homogenisieren und 15 min stehen lassen.

##### B.3.5.4.3 Photometrische Messungen

Das Gerät mit Wasser auf den Absorptions-Nullpunkt einstellen.

Die photometrischen Messungen mit einem Spektralphotometer (B.3.4.1), mit eingestelltem Absorptionsmaximum (Wellenlänge etwa 700 nm) oder einem mit geeignetem Filter aufgerüsteten Filterphotometer (B.3.4.2) ausführen. Für die Messungen sind 4-cm- oder 5-cm-Küvetten zu verwenden.

#### B.3.5.4.4 Kalibrierkurve

Die Extinktion der Nullkalibrierlösung von denen der Kalibrierlösungen subtrahieren und die Kalibrierkurve zeichnen, indem auf der Abszisse die in die Kalibrierlösungen eingebrachten Kaliumhexacyanoferrattmengen in Mikrogramm und auf der Ordinate die zugehörigen korrigierten Extinktionen aufgetragen werden.

#### B.3.5.5 Bestimmung

##### B.3.5.5.1 Direkte Methode

50 ml der Probenlösung (B.3.5.2) oder der Blindwertlösung (B.3.5.3) in einen 100-ml-Messkolben geben und nach B.3.5.4.2 weiter verfahren.

##### B.3.5.5.2 Filtrationsmethode

Die 500-ml-Probenlösung (B.3.5.2) oder die Blindwertlösung (B.3.5.3) in ein 600-ml-Becherglas geben.

10 ml Schwefelsäure-Lösung (B.3.3.2) und 25 ml Fe(II)-Fe(III)-Lösung (B.3.3.4) zufügen, wobei nach jeder Zugabe zu homogenisieren ist. 15 min stehen lassen.

Durch einen Membranfilter (B.3.4.3) absaugen und zweimal mit je 15 ml Wasser (pH < 7) waschen.

Den Filter in ein Becherglas überführen, das 10 ml Kaliumhydroxid-Lösung (B.3.3.3) enthält, und den Niederschlag auflösen.

Die Lösung in einen 100-ml-Messkolben überführen, 10,0 g Natriumchlorid (B.3.3.1) zufügen, mit Wasser auf 60 ml verdünnen, homogenisieren und nach B.3.5.4.2 weiter verfahren.

##### B.3.5.5.3 Photometrische Messung

Die photometrische Messung der beiden Lösungen (B.3.5.5.1) und (B.3.5.5.2) nach B.3.5.4.3 ausführen.

ANMERKUNG 1 Hexacyanoferrat(II) wird gemeinsam mit Hexacyanoferrat(III) bestimmt.

ANMERKUNG 2 Die Farbintensität hängt von der Konzentration der Alkalimetalle in der Lösung ab.

#### B.3.6 Angabe der Ergebnisse

Die Hexacyanoferrat(II)-Massenanteile, in Milligramm je Kilogramm Natriumchlorid, werden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{— ausgedrückt als } \text{Fe(CN)}_6 = 0,502 \frac{500 (m_1 - m_0)}{m \times V} \quad (3)$$

$$\text{— oder ausgedrückt als } \text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{500 (m_1 - m_0)}{m \times V} \quad (4)$$

$$\text{— oder ausgedrückt als } \text{Na}_4[\text{Fe(CN)}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1,146 \frac{500 (m_1 - m_0)}{m \times V} \quad (5)$$

Dabei ist

- $m$  Masse der Probe (B.3.5.1), in Gramm;
- $m_1$  Masse Hexacyanoferrat(II), in Mikrogramm, ausgedrückt als  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , gefunden in der nach B.3.5.5.1 oder B.3.5.5.2 aus der Probenlösung hergestellten Messlösung;
- $m_0$  Masse Hexacyanoferrat(II), in Mikrogramm, ausgedrückt als  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , gefunden in der nach B.3.5.5.1 oder B.3.5.5.2 aus der Blindwertlösung hergestellten Messlösung;
- $V$  Volumen der Probenlösung, in Milliliter, welches in B.3.5.5.1 oder in B.3.5.5.2 verwendet wurde.

## B.4 Bestimmung von Kalium (Flammenatomabsorptionsspektrometrie)

### B.4.1 Allgemeines

Die Methode ist auf Produkte anwendbar, deren Massenanteil an Kalium (K) gleich oder größer als 2 mg/kg ist.

### B.4.2 Kurzbeschreibung

Auflösen der Probe in Wasser oder Säure und, falls erforderlich, unlösliche Stoffe filtrieren. Zugabe von Cäsiumchlorid zur Unterdrückung der Ionisation, Zerstäuben der Probenlösung in eine Acetylen-Luft-Flamme und Messung der Extinktion bei der Wellenlänge von 766,5 nm oder 769,9 nm.

### B.4.3 Reagenzien

Falls nichts anderes angegeben, ausschließlich Chemikalien analytischen Reinheitsgrades und Wasser, entsprechend EN ISO 3696, Qualität 3, verwenden.

#### B.4.3.1 Cäsiumchlorid (CsCl), 6,3 g/l Lösung.

**B.4.3.2 Kalium-Stammlösung (I)**,  $c(K) = 1\,000$  mg/l, im Handel erhältliche Lösung oder wie folgt hergestellt. 1 907 mg eines zuvor bei 400 °C während mindestens einer Stunde getrockneten und im Exsikkator abgekühlten Kaliumchlorids auf 0,1 mg genau einwiegen. In Wasser auflösen, quantitativ in einen 1 000-ml-Messkolben einbringen, bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

#### B.4.3.3 Kalium-Stammlösung (II), $c(K) = 10$ mg/l.

10,0 ml der Kalium-Stammlösung (I) (B.4.3.2), in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

### B.4.4 Geräte

Übliches Labor- und Glasgerät sowie:

**ANMERKUNG** Alle für diese Bestimmung verwendeten Glasgeräte müssen wie folgt gereinigt werden, wobei nach jedem Arbeitsgang sorgfältig mit Wasser gespült werden muss:

- mit Bürste und Waschmittel, wenn die Glaswände fettig sind;
- mit verdünnter Salpetersäure  $c(HNO_3) \approx 7$  mol/l.

**B.4.4.1 Atomabsorptionsspektrometer**, ausgerüstet mit Acetylen-Luft-Brenner.

**B.4.4.2 Kalium-Hohlkathodenlampe.**

## **B.4.5 Durchführung**

### **B.4.5.1 Probenmenge**

Etwa 100 g der Probe (*m*) auf 0,1 g genau einwiegen.

### **B.4.5.2 Probenlösung**

Mit der Einwaage (B.4.5.1) 1 000 ml einer Lösung A (wässrige Lösung) oder einer Lösung B (Salzsäure-Lösung) nach ISO 2479 herstellen.

In einen 100-ml-Messkolben 1,00 ml der Lösung A oder B und 20 ml Cäsiumlösung (B.4.3.1) einbringen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**ANMERKUNG** Ist der vermutete Kaliumgehalt kleiner als 50 mg/kg, so sollten 5 ml Lösung A oder B entnommen werden. Die Gleichung zur Berechnung (siehe B.4.6.1) sollte entsprechend geändert werden.

Ist der vermutete Kaliumgehalt größer als 2 000 mg/kg, so ist wie folgt vorzugehen:

- entweder das entnommene Volumen der Lösung A oder B (B.4.5.2) durch Verdünnung und Entnahme eines aliquoten Teiles reduzieren oder
- die Lösungen bei der Wellenlänge 769,9 nm messen. In diesem Falle Lösungen Nr 1, 4, 5, 6, 7 und 8 (B.4.5.4) als Kalibrierlösungen verwenden.

Die Gleichung zur Berechnung (siehe B.4.6.1) sollte entsprechend geändert werden.

### **B.4.5.3 Blindwertlösung**

Sämtliche zur Herstellung der Lösung B verwendeten Reagenzien in gleichen Mengen in Wasser lösen und auf 1 000 ml verdünnen (siehe B.4.5.2).

In einen 100-ml-Messkolben 1,00 ml dieser Lösung und 20 ml Cäsiumlösung (B.4.3.1) einbringen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**ANMERKUNG** Wird das Natriumchlorid in Wasser nach ISO 2479 gelöst (das ist der häufigste Fall), so kann die Nullkalibrierlösung (siehe B.4.5.4) die Blindwertlösung (B.4.5.3) ersetzen.

### **B.4.5.4 Kalibrierlösungen**

In eine Reihe von acht 100-ml-Messkolben 20 ml Cäsiumlösung (B.4.3.1) und die Volumina der Kalium-Stammlösung (II) (B.4.3.3) nach Tabelle B.9 einbringen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

Tabelle B.9 — Kalibrierlösungen

| Kalibrierlösung<br>Nr | Kalium-Stammlösung (II)<br>ml | Kalium-Konzentration<br>mg/l |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 1 <sup>a</sup>        | 0                             | 0                            |
| 2                     | 0,5                           | 0,05                         |
| 3                     | 2,0                           | 0,20                         |
| 4                     | 5,0                           | 0,50                         |
| 5                     | 10,0                          | 1,00                         |
| 6                     | 15,0                          | 1,50                         |
| 7                     | 20,0                          | 2,00                         |
| 8 <sup>b</sup>        | 50,0                          | 5,00                         |

<sup>a</sup> Nullkalibrierlösung.  
<sup>b</sup> Kalibrierlösung nur herstellen, wenn die Messungen bei 769,9 nm ausgeführt werden.

### B.4.5.5 Bestimmung

#### B.4.5.5.1 Einstellung des Apparates

Die Kalium-Hohlkathodenlampe (B.4.4.2) in das Spektrometer (B.4.4.1) einsetzen.

Lampenstrom, Spalt und Druck von Acetylen und Luft nach der Bedienungsanleitung des Gerätes einstellen. Wellenlänge auf das Emissionsmaximum bei 766,5 nm oder 769,9 nm einstellen.

#### B.4.5.5.2 Spektrometrische Messungen

Nach jeder Messung mit Wasser spülen.

In nachfolgend gegebener Reihenfolge die Lösungen in die Flamme zerstäuben und jeweils die Extinktion messen für:

- die Kalibrierlösungen (B.4.5.4);
- die Blindwertlösung (B.4.5.3);
- die Probenlösung (B.4.5.2);
- die Kalibrierlösungen (B.4.5.4).

#### B.4.5.6 Kalibrierkurve

Die Extinktion der Nullbezugslösung von den Extinktionen der Kalibrierlösungen subtrahieren und die Kalibrierkurve aufzeichnen, indem auf der Abszisse die Kalium-Konzentration (K) in Milligramm je Liter und auf der Ordinate die zugehörigen korrigierten Extinktionswerte aufgetragen werden.

## B.4.6 Angabe der Ergebnisse

### B.4.6.1 Berechnung

Der Kalium-Gehalt der Probe wird als Massenanteil  $c(K)$  in Milligramm je Kilogramm nach folgender Gleichung berechnet:

$$c(K) = \frac{10^5}{m} \times (C_1 - C_0) \quad (6)$$

Dabei ist

- $m$  die Masse der Einwaage (B.4.5.1), in Gramm;
- $C_1$  die Kalium-Konzentration der Probenlösung (B.4.5.2), in Milligramm je Liter;
- $C_0$  die Kalium-Konzentration der Blindwertlösung (B.4.5.3), in Milligramm je Liter.

### B.4.6.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Von mehreren Laboratorien durchgeführte Ringanalysen an drei Proben ergaben die nachfolgenden statistischen Ergebnisse, wobei jedes Laboratorium die von ein und demselben Ausführenden in Doppelbestimmung erzielten Ergebnisse eingebracht hat.

**Tabelle B.10 — Wiederholpräzision und Vergleichpräzision**

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| Anzahl der Laboratorien        | 15  |
| Ergebnisse, $K$ , mg/kg        |     |
| Mittelwert                     | 562 |
| Standardabweichung für:        |     |
| — Wiederholpräzision ( $s_P$ ) | 8   |
| — Vergleichpräzision ( $s_R$ ) | 53  |

## Anhang C (informativ)

### Bestimmung von Cadmium, Chrom, Nickel und Blei (Flammenatomabsorptionsspektrometrie)

#### C.1 Bestimmung von Cadmium

##### C.1.1 Allgemeines

Die Methode ist anwendbar auf Produkte, deren Massenanteil an Cadmium (Cd) gleich oder größer 0,05 mg/kg ist.

ANMERKUNG Die untere Bestimmungsgrenze kann nur erreicht werden, wenn die Durchführung unter optimalen Bedingungen ausgeführt wird:

- Analytiker, die mit dieser Methode Erfahrung haben;
- saubere Glasgefäße, die ausschließlich für diese Bestimmung benutzt werden;
- optimale Geräteeinstellung;
- hochreine Reagenzien.

##### C.1.2 Kurzbeschreibung

Auflösen der Probe in Salpetersäure zur vollständigen Lösung des Cadmiums.

Komplexierung des Cadmiums mittels Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, Extraktion des Cadmium-carbamates mit Chloroform und Rückextraktion mit Salpetersäure.

Zerstäuben der salpetersauren Lösung in einer Acetylen-Luft-Flamme und Messung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 228,8 nm.

Bestimmung des Cadmiumgehaltes mit dem Standard-Additionsverfahren.

##### C.1.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in anerkannter Analysenqualität vorliegen, und das verwendete Wasser muss der Qualität 3 nach EN ISO 3696 entsprechen.

**C.1.3.1 Salpetersäure**, Dichte  $\rho \approx 1,40$  g/ml, Lösung mit einem Massenanteil von 65 %.

**C.1.3.2 Chloroform**, Dichte  $\rho \approx 1,48$  g/ml.

**C.1.3.3 Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC)**, Lösung von 20 g/l.

Diese Lösung unmittelbar vor Gebrauch herstellen.

ANMERKUNG Festes APDC kann sich unter Abspaltung einer Ammoniumgruppe zersetzen. Das Zersetzungsprodukt führt zu Schaumbildung auf der Oberfläche der wässrigen Lösung. Der Schaum ist durch Filtration leicht zu entfernen.

#### **C.1.3.4 Pufferlösung**

113 g Diammoniumhydrogencitrat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) in etwa 500 ml Wasser lösen und in einen 1 000-ml-Scheidetrichter einbringen.

Diese Lösung wie folgt reinigen:

50 ml APDC-Lösung (C.1.3.3) einbringen und dreimal mit 50 ml, 25 ml und 25 ml Chloroform (C.1.3.2) extrahieren.

Die vereinigten drei organischen Extrakte zuerst mit nur 5 ml Salpetersäure (C.1.3.1) und dann nach Zugabe von 45 ml Wasser rückextrahieren.

Das Extraktionsverfahren wiederholen, bis die Extinktion beim Zerstäuben des salpetersauren Extraktes in die Acetylen-Luft-Flamme, gemessen bei 228,8 nm, kleiner ist als das 10fache der Extinktion der wässrigen Phase nach Extraktion von 20 ml Chloroform mit 1 ml Salpetersäure und 9 ml Wasser.

Die gereinigte Lösung in einen 1 000-ml-Messkolben überführen, 100 ml Ammoniaklösung ( $\rho \approx 0,9$  g/ml) zufügen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**C.1.3.5 Cadmium-Standardlösung (I)**,  $c(\text{Cd}) = 1\,000$  mg/l, im Handel erhältliche Standardlösung oder wie folgt hergestellt:

1,000 g Cadmium (Metall mit einem Massenanteil von 99,99 %) in 10 ml Salpetersäure (C.1.3.1) auflösen.

In einen 1 000-ml-Messkolben geben, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**C.1.3.6 Cadmium-Standardlösung (II)**,  $c(\text{Cd}) = 5$  mg/l

5,0 ml der Cadmium-Standardlösung (I) (C.1.3.5) und 1 ml Salpetersäure (C.1.3.1) in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

#### **C.1.4 Geräte**

Übliches Labor- und Glasgerät sowie:

**ANMERKUNG** Alle für diese Bestimmung verwendeten neuen Glasgeräte sollten wie folgt gereinigt werden, wobei nach jedem Arbeitsgang sorgfältig mit Wasser gespült werden sollte:

- mit Bürste und Waschmittel, wenn die Glaswände fettig sind;
- mit verdünnter Salpetersäure  $c(\text{HNO}_3) \approx 7$  mol/l.

**C.1.4.1 Atomabsorptionsspektrometer**, ausgerüstet mit einem Acetylen-Luft-Brenner.

**ANMERKUNG** Zur Verringerung von Störungen durch nicht atomare Absorption wird die Verwendung von Hintergrundkompensations-Vorrichtungen empfohlen.

**C.1.4.2 Cadmium-Hohlkathodenlampe.**

#### **C.1.5 Durchführung**

##### **C.1.5.1 Probenmenge**

Etwa 250 g Laborprobe auf 1 g genau einwiegen ( $m$ ).

### C.1.5.2 Prüflösung

Die Probenmenge (C.1.5.1), 850 ml Wasser und 10,0 ml Salpetersäure (C.1.3.1) in ein 2 000-ml-Becherglas geben und bis zur Auflösung rühren.

Einige Glasperlen hinzugeben, erhitzen und 30 min siedend halten. Darauf achten, dass das Gesamtvolumen nie 800 ml unterschreitet, ggf. etwas Wasser zufügen.

Abkühlen lassen und quantitativ in einen 1 000-ml-Messkolben überführen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

ANMERKUNG Für den Sonderfall, dass das Natriumchlorid säureunlösliche Bestandteile enthält, sollten die Details aller Schritte, die nicht in dieser Norm angegeben sind oder die als optional angesehen werden, sowie alle Vorkommnisse, die möglicherweise einen Einfluss auf das Ergebnis haben könnten, notiert werden.

### C.1.5.3 Blindwertlösung

Lösung von 10,0 ml Salpetersäure (C.1.3.1) je Liter.

### C.1.5.4 Kalibrierlösungen (für die Blindwertlösung)

In eine Reihe von vier 50-ml-Messkolben 0,5 ml Salpetersäure (C.1.3.1) und die Volumina der Cadmium-Standardlösung (II) (C.1.3.6) nach Tabelle C.1. einbringen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

Tabelle C.1 — Kalibrierlösungen

| Kalibrierlösung                   | Cadmium-Standardlösung (II) | Korrespondierende Cadmium-Masse |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Nr                                | ml                          | µg                              |
| 1 <sup>a</sup>                    | 0                           | 0                               |
| 2                                 | 0,5                         | 2,5                             |
| 3                                 | 1,0                         | 5,0                             |
| 4                                 | 2,0                         | 10,0                            |
| <sup>a</sup> Nullkalibrierlösung. |                             |                                 |

### C.1.5.5 Kalibrierlösungen (für die Prüflösung)

In eine Reihe von vier 500-ml-Scheidetrichtern 200 ml der Prüflösung (C.1.5.2) und die Volumina der Cadmium-Standardlösung (II) (C.1.3.6) nach der Tabelle C.1 einbringen.

Lösung Nr 1 ist die Prüflösung ohne Cadmiumzugabe.

### C.1.5.6 Bestimmung

#### C.1.5.6.1 Komplexbildung und Extraktionen

200 ml der Blindwertlösung (C.1.5.3) in einen 500-ml-Scheidetrichter geben.

Mit diesem und den vier 500-ml-Scheidetrichtern aus C.1.5.5 in folgender Weise weiter verfahren.

Komplexbildung:

- 20,0 ml Pufferlösung (C.1.3.4), 5,0 ml APDC-Lösung (C.1.3.3) zugeben und 30 s schütteln.

Extraktion:

- 10,0 ml Chloroform (C.1.3.2) zugeben und 1 min kräftig schütteln;
- nach Phasentrennung die organische Schicht in einen zuvor getrockneten 100-ml-Scheidetrichter, der 1,0 ml Salpetersäure (C.1.3.1) enthält, ablaufen lassen;
- diese Extraktion noch zweimal unter Verwendung von je 5 ml Chloroform wiederholen;
- die drei organischen Extrakte in dem 100-ml-Scheidetrichter vereinigen.

Rückextraktion:

- den 100-ml-Scheidetrichter 30 s kräftig schütteln;
- 9,0 ml Wasser zugeben und 1 min erneut kräftig schütteln;
- nach Phasentrennung die untere organische Phase verwerfen und die obere wässrige Phase in einem trockenen Reagenzglas sammeln.

#### **C.1.5.6.2 Vorbereitung des Spektrometers**

Die Cadmium-Hohlkathodenlampe (C.1.4.2) in das Spektrometer (C.1.4.1) einsetzen.

Lampenstrom, Spalt und Druck von Acetylen und Luft nach der Bedienungsanleitung des Gerätes einstellen. Die Wellenlänge auf das Absorptionsmaximum bei 228,8 nm einstellen.

#### **C.1.5.6.3 Spektrometrische Messungen**

Nach jeder Messung Wasser ansaugen.

In der nachfolgend angegebenen Reihenfolge die Lösungen in die Acetylen-Luft-Flamme zerstäuben und die Extinktion jeder Lösung messen:

- die vier Lösungen aus C.1.5.4;
- die salpetersaure Lösung, erhalten aus C.1.5.6.1 mit der Blindwertlösung (C.1.5.3);
- die vier salpetersauren Lösungen, erhalten aus C.1.5.6.1 mit den Lösungen aus C.1.5.5.

#### **C.1.5.7 Kalibrierkurven**

##### **C.1.5.7.1 Für die Blindwertlösung**

Die Extinktion der Nullkalibrierlösung von den Extinktionen der Kalibrierlösungen (C.1.5.4.) subtrahieren und die Kalibrierkurve zeichnen, indem auf der Abszisse die in die Kalibrierlösungen eingebrachten Massen an Cadmium (Cd) in Mikrogramm und auf der Ordinate die zugehörigen korrigierten Extinktionen aufgetragen werden.

### C.1.5.7.2 Für die Prüflösung

Die Extinktion der salpetersauren Lösung für die Lösung Nr 1 (Prüflösung ohne Cadmiumzugabe aus C.1.5.5) von den Extinktionen der salpetersauren Lösungen für die Lösungen Nr 2, 3, 4 (Prüflösungen mit Cadmiumzugabe aus C.1.5.5) subtrahieren. Die Kalibrierkurve zeichnen, indem auf der Abszisse die in die Lösungen eingebrachten Massen an Cadmium (Cd) in Mikrogramm und auf der Ordinate die zugehörigen korrigierten Extinktionen aufgetragen werden.

### C.1.6 Angabe der Ergebnisse

#### C.1.6.1 Berechnung

Der Cadmiumgehalt  $c(\text{Cd})$  der Probe wird als Milligramm je Kilogramm Natriumchlorid nach folgender Gleichung berechnet:

$$c(\text{Cd}) = 5 \frac{m_2 - m_1}{m} \quad (7)$$

Dabei ist

- $m$  die Masse der Probenmenge (C.1.5.1), in Gramm;
- $m_1$  die Masse an Cadmium, in Mikrogramm, abgelesen auf der Kalibrierkurve (C.1.5.7.1) entsprechend der Extinktion, die für den Extrakt der Blindwertlösung aus (C.1.5.3) erhalten wurde;
- $m_2$  die Masse an Cadmium, in Mikrogramm, abgelesen auf der Kalibrierkurve (C.1.5.7.2) entsprechend der Extinktion, die für den Extrakt der Prüflösung Nr 1 (C.1.5.5) erhalten wurde.

#### C.1.6.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Von mehreren Laboratorien durchgeführte Ringanalysen an drei Proben ergaben die nachfolgenden statistischen Ergebnisse, wobei jedes Laboratorium die von ein und demselben Ausführenden in Doppelbestimmung erzielten Ergebnisse eingebracht hat.

**Tabelle C.2 — Wiederholpräzision und Vergleichpräzision**

|                                                                     | <b>Steinsalz</b>   | <b>Siedesalz</b>   | <b>Meersalz</b>    |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Anzahl der Laboratorien                                             | 14                 | 15                 | 15                 |
| Ergebnisse, Cd mg/kg                                                |                    |                    |                    |
| Mittelwert                                                          | < LOQ <sup>a</sup> | < LOQ <sup>a</sup> | < LOQ <sup>a</sup> |
| Standardabweichung für:                                             |                    |                    |                    |
| — Wiederholpräzision ( $s_r$ )                                      | 0,0026             | 0,0054             | 0,0022             |
| — Vergleichpräzision ( $s_R$ )                                      | 0,0119             | 0,0104             | 0,0102             |
| <sup>a</sup> LOQ = Bestimmungsgrenze (en: Limit of quantification). |                    |                    |                    |

## C.2 Bestimmung von Chrom

### C.2.1 Allgemeines

Die Methode ist anwendbar auf Produkte, deren Chromgehalt (Cr) größer als 0,01 mg/kg ist.

## C.2.2 Kurzbeschreibung

Die Chrom(III)-Ionen in der Prüflösung werden bei pH 7 mit Methylisobutylketon als Oxinat extrahiert. Der Extrakt wird in einer Distickstoffmonoxid-Acetylen-Flamme zerstäubt. Die Extinktion wird bei einer Wellenlänge von 357,9 nm gemessen. Falls Chrom(VI) anwesend ist, wird dieses zuvor mit Natrium-Dithionit zu Chrom(III) reduziert.

## C.2.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in anerkannter Analysenqualität vorliegen, und das verwendete Wasser muss der Qualität 3 nach EN ISO 3696 entsprechen.

**C.2.3.1 Salzsäure**,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ .

**C.2.3.2 Essigsäure**,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 17 \text{ mol/l}$ .

**C.2.3.3 Natriumhydroxid Lösung**,  $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/l}$ .

**C.2.3.4 8-Hydroxi-Chinolin (Oxin)**, Lösung mit einem Massenanteil von 5 % in Ethanol.

**C.2.3.5 4-Methyl-2-Pentanon (Methylisobutylketon)**.

**C.2.3.6 Acetylen**.

**C.2.3.7 Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ )**.

**C.2.3.8 Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )**.

**C.2.3.9 Chrom**, Standardlösung bei 0,1  $\mu\text{g/l}$ .

Unter Erwärmen 100 mg metallisches Chrom in 10 ml Salzsäure (C.2.3.1) lösen. In einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

ANMERKUNG Handelsübliche Chrom-Standardlösung kann ebenfalls benutzt werden, wenn der pH-Wert der Lösung kleiner als 2 ist. Für die Herstellung der Standardlösung kann auch ein Chromsalz verwendet werden.

## C.2.4 Geräte

Übliche Labor- und Glasgeräte sowie:

**C.2.4.1 Atomabsorptionsspektrometer**, ausgerüstet mit einem Distickstoffmonoxid-Acetylen-Brenner.

**C.2.4.2 Chrom-Hohlkathodenlampe**.

**C.2.4.3 Gaszylinder oder Gasflaschen** mit Druckreglern (für Acetylen (C.2.3.6) oder Distickstoffmonoxid (C.2.3.7)).

**C.2.4.4 pH-Messgerät**, mit Glas- und Referenzelektrode.

**C.2.4.5 Extraktionskolben**, nach Karamian, 500 ml (siehe Bild C.1).

## C.2.5 Durchführung

### C.2.5.1 Probenmenge

Etwa 100 g Laborprobe auf 0,1 g genau einwiegen (*m*).

### C.2.5.2 Prüflösung

Die Probenmenge (C.2.5.1) in den Extraktionskolben (C.2.4.5) überführen.

In Wasser lösen und auf 400 ml verdünnen. Falls erforderlich, die Lösung mit Salzsäure (C.2.3.1) auf pH < 2 ansäuern und mit dem pH-Messgerät (C.2.4.4) kontrollieren.

Nacheinander 5 mg Natriumdithionit (C.2.3.8), 1 ml Essigsäure (C.2.3.2) und 1 ml Oxinlösung (C.2.3.4) zugeben. Die Lösung mit Natriumhydroxid (C.2.3.3) auf pH = 7,0 ± 0,1 neutralisieren und mit dem pH-Messgerät (C.2.4.4) kontrollieren.

Etwa 10 ml Methylisobutylketon (C.2.3.5) zugeben. Da die Löslichkeit des Methylisobutylketons von der Elektrolytkonzentration der Lösung abhängt, soviel Methylisobutylketon hinzufügen, wie benötigt wird, um eine getrennte Phase von 10 ml zu erhalten.

1 min schütteln und die Phasen trennen lassen.

### C.2.5.3 Blindwertlösung

Zeitgleich mit der Bestimmung (C.2.5.5) ist eine Bestimmung des Blindwertes durchzuführen, unter Verwendung derselben Mengen aller Reagenzien wie bei der Prüflösung, aber ohne Probenmenge. Das Volumen der Blindwertlösung an das Volumen der Prüflösung anpassen.

### C.2.5.4 Kalibrierlösungen

In eine Reihe von drei Extraktionskolben (C.2.4.5) die gleiche Probenmenge (*m*) wie in C.2.5.2 einbringen.

5 µg, 10 µg und 25 µg Chrom von der Chrom-Standardlösung (C.2.3.9) zugeben, in Wasser lösen und auf 400 ml verdünnen.

Falls erforderlich, die Lösung mit Salzsäure (C.2.3.1) auf pH < 2 ansäuern und mit dem pH-Messgerät (C.2.4.4) kontrollieren.

Die Extraktion wie in C.2.5.2 beschrieben ausführen.

### C.2.5.5 Bestimmung

#### C.2.5.5.1 Vorbereitung des Spektrometers

Die Chrom-Hohlkathodenlampe (C.2.4.2) in das Spektrometer (C.2.4.1) einsetzen. Lampenstrom, Spalt des Monochromators, spektrale Bandbreite und den Mengenstrom von Distickstoffmonoxid (C.2.3.7) und Acetylen (C.2.3.6) nach der Bedienungsanleitung des Gerätes einstellen. Die Wellenlänge auf das Absorptionsmaximum bei 357,9 nm einstellen.

#### C.2.5.5.2 Spektrometrische Messungen

Die organischen Phasen in die Distickstoffmonoxid-Acetylen-Flamme zerstäuben und jeweils die Extinktionen der Kalibrierlösungen (C.2.5.4) und der Prüflösung (C.2.5.2) gegen mit Wasser gesättigtes Methylisobutylketon (C.2.3.5) messen.

Die organische Phase so lange ansaugen, bis ein konstantes Signal erreicht ist (etwa 10 s).

Falls die Funktion zwischen Extinktion und Konzentration nicht linear ist, muss das Spektrometer erneut überprüft werden. Die Messung muss wiederholt werden.

**ANMERKUNG** Die Extinktionen der Kalibrierlösungen, gemessen vor und nach der Prüflösung, sollten nicht mehr als 3 % bis 4 % (relativ) voneinander abweichen. Ist die Abweichung größer, so sollte die Messung wiederholt werden. Bei Serienanalysen sollte nach jeweils drei Probenlösungen eine Kalibrierlösung gemessen werden.

### **C.2.5.5.3 Bestimmung des Blindwertes**

Eine Bestimmung mit allen verwendeten Reagenzien durchführen (Extinktion  $A_0$ ).

## **C.2.6 C.2.6 Angabe der Ergebnisse**

### **C.2.6.1 Kalibrierfaktor**

Der Kalibrierfaktor ( $f$ ) ist gegeben durch die Gleichung:

$$f = \frac{m_i}{(A_c - A_s)} \quad (8)$$

Dabei ist

$m_i$  die Masse an Chrom, die der Kalibrierlösung zugesetzt wurde, in Mikrogramm;

$A_c$  die Extinktion der Kalibrierlösung;

$A_s$  die Extinktion der Prüflösung.

Für die weiteren Berechnungen den durchschnittlichen Kalibrierfaktor verwenden, aber nur für den Konzentrationsbereich, wo die Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion linear ist.

### **C.2.6.2 Berechnung**

Der Massenanteil an Chrom in der Probe  $c(\text{Cr})$  wird in Milligramm je Kilogramm Natriumchlorid nach folgender Gleichung berechnet.

$$c(\text{Cr}) = \frac{(A_s - A_0) \times f}{m} \quad (9)$$

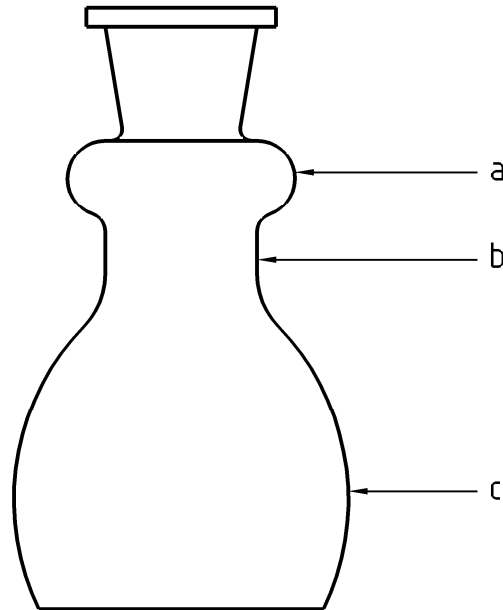
Dabei ist

$A_s$  die Extinktion der Prüflösung;

$A_0$  die Extinktion der Blindwertlösung;

$f$  der Kalibrierfaktor;

$m$  die Masse der Probenmenge, in Gramm (C.2.5.1).



#### Legende

- a Mischraum 190 ml
- b Extraktionsmittel 10 ml
- c Probenlösung 500 ml

Bild C.1 — Extraktionskolben nach Karamian

### C.3 Bestimmung von Nickel

#### C.3.1 Allgemeines

Die Methode ist anwendbar auf Produkte, deren Massenanteil an Nickel (Ni) größer als 0,01 mg/kg ist.

#### C.3.2 Kurzbeschreibung

Das Nickel in der Probenlösung wird bei pH 6 mit Methylisobutylketon als Oxinat extrahiert. Der Extrakt wird in eine Distickstoffmonoxid-Acetylen-Flamme zerstäubt. Die Extinktion wird bei einer Wellenlänge von 232,0 nm gemessen.

#### C.3.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in anerkannter Analysenqualität vorliegen, und das verwendete Wasser muss der Qualität 3 nach EN ISO 3696 entsprechen.

**C.3.3.1 Salzsäure**,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ .

**C.3.3.2 Essigsäure**,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 17 \text{ mol/l}$ .

**C.3.3.3 Natriumhydroxid-Lösung**,  $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/l}$ .

**C.3.3.4 8-Hydroxi-Chinolin (Oxin)-Lösung** mit einem Massenanteil von 5 % in Ethanol.

**C.3.3.5 4-Methyl-2-Pentanon (Methylisobutylketon).**

**C.3.3.6 Acetylen.**

**C.3.3.7 Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O).**

**C.3.3.8 Nickel**, Standardlösung bei 0,1 µg/l.

Unter Erwärmen 100 mg Nickel in 10 ml einer Mischung (1 + 3) aus Salpetersäure,  $c(\text{HNO}_3) = 14 \text{ mol/l}$ , und Salzsäure (C.3.3.1) lösen. In einen 1 000-ml-Messkolben überführen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

ANMERKUNG Handelsübliche Nickel-Standardlösung kann ebenfalls benutzt werden, wenn der pH-Wert der Lösung kleiner als 2 ist. Für die Herstellung der Standardlösung kann auch ein Nickelsalz verwendet werden.

**C.3.4 Geräte**

Übliche Labor- und Glasgeräte sowie:

**C.3.4.1 Atomabsorptionsspektrometer**, ausgerüstet mit einem Distickstoffmonoxid-Acetylen-Brenner.

**C.3.4.2 Nickel-Hohlkathodenlampe.**

**C.3.4.3 Gaszylinder** oder Gasflaschen mit Druckreglern (für Acetylen (C.3.3.6) oder Distickstoffmonoxid (C.3.3.7)).

**C.3.4.4 pH-Messgerät**, mit Glas- und Referenzelektrode.

**C.3.4.5 Extraktionskolben**, nach Karamian, 500 ml (siehe Bild C.1).

**C.3.5 Durchführung**

**C.3.5.1 Probenmenge**

Etwa 100 g Laborprobe auf 0,1 g genau einwiegen (*m*).

**C.3.5.2 Probenlösung**

Die Probenmenge (C.3.5.1) in den Extraktionskolben (C.3.4.5) überführen.

In Wasser lösen und auf 400 ml verdünnen. Falls erforderlich, die Lösung mit Salzsäure (C.3.3.1) auf pH < 2 ansäuern und mit dem pH-Messgerät (C.3.4.4) kontrollieren.

Nacheinander 1 ml Essigsäure (C.3.3.2) und 1 ml Oxinlösung (C.3.3.4) zugeben. Die Lösung mit Natriumhydroxid (C.3.3.3) auf pH = 6,0 ± 0,1 neutralisieren und mit dem pH-Messgerät (C.3.4.4) kontrollieren.

Etwa 10 ml Methylisobutylketon (C.3.3.5) zugeben. Da die Löslichkeit des Methylisobutylketons von der Elektrolytkonzentration der Lösung abhängt, soviel Methylisobutylketon hinzufügen, wie notwendig ist, um eine getrennte Phase von 10 ml zu erhalten.

1 min schütteln und die Phasen trennen lassen.

**C.3.5.3 Blindwertlösung**

Zeitgleich mit der Bestimmung (C.3.5.5) ist eine Bestimmung des Blindwertes auszuführen, unter Verwendung derselben Mengen aller Reagenzien wie bei der Prüflösung, aber ohne Probenmenge. Das Volumen der Blindwertlösung an das Volumen der Prüflösung anpassen.

### C.3.5.4 Kalibrierlösungen

In eine Reihe von drei Extraktionskolben (C.3.4.5) die gleiche Probenmenge ( $m$ ) wie in C.3.5.2 einbringen.

10 µg, 50 µg und 100 µg Nickel von der Nickel-Standardlösung (C.3.3.8) zugeben, in Wasser lösen und auf 400 ml verdünnen.

Falls erforderlich, die Lösung mit Salzsäure (C.3.3.1) auf  $\text{pH} < 2$  ansäuern und mit dem pH-Messgerät (C.3.4.4) kontrollieren.

Die Extraktion wie in C.3.5.2 beschrieben ausführen.

### C.3.5.5 Bestimmung

#### C.3.5.5.1 Vorbereitung des Spektrometers

Die Nickel-Hohlkathodenlampe (C.3.4.2) in das Spektrometer (C.3.4.1) einsetzen. Lampenstrom, Spalt des Monochromators, spektrale Bandbreite und den Mengenstrom von Distickstoffmonoxid (C.3.3.7) und Acetylen (C.3.3.6) nach der Bedienungsanleitung des Gerätes einstellen. Die Wellenlänge auf das Absorptionsmaximum von 232,0 nm einstellen.

#### C.3.5.5.2 Spektrometrische Messungen

Die organischen Phasen in der Distickstoffmonoxid-Acetylen-Flamme zerstäuben und jeweils die Extinktionen der Kalibrierlösungen (C.3.5.4) und der Prüflösung (C.3.5.2) gegen mit Wasser gesättigtes Methylisobutylketon (C.3.3.5) messen.

Die organische Phase so lange ansaugen, bis ein konstantes Signal erhalten wird (etwa 10 s).

Falls die Funktion zwischen Extinktion und Konzentration nicht linear ist, muss das Spektrometer erneut überprüft werden. Die Messung muss wiederholt werden.

**ANMERKUNG** Die Extinktionen der Kalibrierlösungen, gemessen vor und nach der Prüflösung, sollten nicht mehr als 3 % bis 4 % (relativ) voneinander abweichen. Ist die Abweichung größer, so sollte die Messung wiederholt werden.

Bei Serienanalysen sollte nach jeweils drei Prüflösungen eine Kalibrierlösung gemessen werden.

#### C.3.5.5.3 Bestimmung des Blindwertes

Eine Bestimmung mit allen verwendeten Reagenzien durchführen (Extinktion  $A_0$ ).

### C.3.6 Angabe der Ergebnisse

#### C.3.6.1 Kalibrierfaktor

Der Kalibrierfaktor ( $f$ ) ist gegeben durch die Gleichung:

$$f = \frac{m_i}{(A_C - A_S)} \quad (10)$$

Dabei ist

$m_i$  die Masse an Nickel, die der Kalibrierlösung zugesetzt wurde, in Mikrogramm;

$A_C$  die Extinktion der Kalibrierlösung;

$A_S$  die Extinktion der Prüflösung.

Für die weiteren Berechnungen den durchschnittlichen Kalibrierfaktor verwenden, aber nur für den Konzentrationsbereich, wo die Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion linear ist.

### **C.3.6.2 Berechnung**

Der Massenanteil an Nickel in der Probe  $c(\text{Ni})$  wird in Milligramm je Kilogramm Natriumchlorid nach folgender Gleichung berechnet.

$$c(\text{Ni}) = \frac{(A_s - A_o) \times f}{m_g} \quad (11)$$

Dabei ist

$A_s$  die Extinktion der Probenlösung;

$A_o$  die Extinktion der Blindwertlösung;

$f$  der Kalibrierfaktor;

$m$  die Masse der Probenmenge, in Gramm (C.3.5.1).

## **C.4 Bestimmung von Blei**

### **C.4.1 Allgemeines**

Die Methode ist anwendbar auf Produkte, deren Massenanteil an Blei (Pb) gleich oder größer als 0,5 mg/kg ist.

**ANMERKUNG** Die hier angegebene Bestimmungsgrenze ist nur erreichbar, wenn die Arbeiten unter optimalen Bedingungen ausgeführt werden:

- Analytiker, die mit dieser Methode Erfahrung haben;
- saubere Glasgefäße, die ausschließlich für diese Bestimmung benutzt werden;
- optimale Geräteeinstellung;
- hochreine Reagenzien.

### **C.4.2 Kurzbeschreibung**

Auflösen der Probe in Salpetersäure zur vollständigen Lösung des Bleis.

Komplexbildung des Bleis mittels Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat, Extraktion des Bleicarbaminates mit Chloroform und Rückextraktion mit Salpetersäure.

Zerstäuben der salpetersauren Lösung in einer Acetylen-Luft-Flamme und Messung der Extinktion bei einer Wellenlänge 283,3 nm.

Bestimmung des Bleigehaltes durch Standard-Additionsverfahren.

### **C.4.3 Reagenzien**

Alle Reagenzien müssen in anerkannter Analysenqualität vorliegen, und das verwendete Wasser muss der Qualität 3 nach EN ISO 3696 entsprechen.

**C.4.3.1 Salpetersäure**, Dichte  $\rho \approx 1,40$  g/ml, Lösung mit einem Massenanteil von 65 %.

**C.4.3.2 Chloroform**, Dichte  $\rho \approx 1,48$  g/ml.

**C.4.3.3 Amoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC)**, Lösung von 20 g/l.

Diese Lösung unmittelbar vor Gebrauch herstellen.

ANMERKUNG Festes APDC kann sich unter Abspaltung einer Ammoniumgruppe zersetzen. Das Zersetzungsprodukt führt zu Schaumbildung auf der Oberfläche der wässrigen Lösung. Der Schaum ist durch Filtration leicht zu entfernen.

#### **C.4.3.4 Pufferlösung**

113 g Diammoniumhydrogencitrat  $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$  in 500 ml Wasser lösen und in einen 1 000-ml-Scheidetrichter einbringen.

Diese Lösung wie folgt reinigen:

50 ml APDC-Lösung (C.4.3.3) einbringen und dreimal mit 50 ml, 25 ml und 25 ml Chloroform (C.4.3.2) extrahieren.

Die vereinigten drei organischen Extrakte zuerst mit nur 5 ml Salpetersäure (C.4.3.1) und dann nach Zugabe von 45 ml Wasser rückextrahieren.

Das Extraktionsverfahren wiederholen, bis die Extinktion beim Zerstäuben des salpetersauren Extraktes in die Acetylen-Luft-Flamme, gemessen bei 283,3 nm, kleiner ist als das 10fache der Extinktion der wässrigen Phase nach Extraktion von 20 ml Chloroform mit 1 ml Salpetersäure und 9 ml Wasser.

Die gereinigte Lösung in einen 1 000-ml-Messkolben überführen, 100 ml Ammoniaklösung ( $\rho \approx 0,9$  g/ml) hinzufügen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**C.4.3.5 Blei-Standardlösung (I)**,  $c(\text{Pb}) = 1\,000$  mg/l im Handel erhältliche Standardlösung oder wie folgt hergestellt:

1,598 g Bleinitrat  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  in Wasser lösen.

In einen 1 000-ml-Messkolben geben, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**C.4.3.6 Blei-Standardlösung (II)**,  $c(\text{Pb}) = 10$  mg/l.

10,0 ml der Blei-Standardlösung (I) (C.4.3.5) und 1 ml Salpetersäure (C.4.3.1) in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

#### **C.4.4 Geräte**

Übliche Labor- und Glasgeräte sowie:

ANMERKUNG Alle für diese Bestimmung verwendeten neuen Glasgeräte sollten wie folgt gereinigt werden, wobei nach jedem Arbeitsgang sorgfältig mit Wasser gespült werden sollte:

- mit Bürste und Waschmittel, wenn die Glaswände fettig sind;
- mit verdünnter Salpetersäure  $c(\text{HNO}_3) \approx 7$  mol/l.

**C.4.4.1 Atomabsorptionsspektrometer**, ausgerüstet mit einem Acetylen-Luft-Brenner.

ANMERKUNG Zur Verringerung von Störungen durch nichtatomare Absorption wird die Verwendung von Hintergrundkompensations-Vorrichtungen empfohlen.

**C.4.4.2 Blei-Hohlkathodenlampe.**

**C.4.5 Durchführung**

**C.4.5.1 Probenmenge**

Etwa 500 g Laborprobe auf 1 g genau einwiegen (*m*).

**C.4.5.2 Prüflösung**

In ein 2 000-ml-Becherglas, die Probenmenge (C.4.5.1), 850 ml Wasser und 10,0 ml Salpetersäure (C.4.3.1) einbringen, bis zur Auflösung rühren.

Einige Glasperlen zugeben, erhitzen und 30 min siedend halten. Darauf achten, dass das Gesamtvolumen nie 800 ml unterschreitet, ggf. etwas Wasser hinzufügen.

Abkühlen lassen und quantitativ in einen 1 000-ml-Messkolben überführen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

ANMERKUNG Für den Sonderfall, dass das Natriumchlorid säureunlösliche Bestandteile enthält, sollten die Details aller Schritte, die nicht in dieser Norm enthalten sind oder die als optional angesehen werden, sowie alle Vorkommnisse, die möglicherweise einen Einfluss auf das Ergebnis haben könnten, notiert werden.

**C.4.5.3 Blindwertlösung**

Lösung von 10,0 ml Salpetersäure (C.4.3.1) je Liter.

**C.4.5.4 Kalibrierlösungen (für die Blindwertlösung)**

In eine Reihe von vier 50-ml-Messkolben 0,5 ml Salpetersäure (C.4.3.1) und die Volumina der Blei-Standardlösung (II) (C.4.3.6) nach Tabelle C.3 einbringen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und homogenisieren.

**Tabelle C.3 — Kalibrierlösungen**

| <b>Kalibrierlösung</b>            | <b>Blei-Standardlösung (II)</b> | <b>Korrespondierende Masse an Blei</b> |
|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|
| Nr                                | ml                              | µg                                     |
| 1 <sup>a</sup>                    | 0                               | 0                                      |
| 2                                 | 2,5                             | 25                                     |
| 3                                 | 5,0                             | 50                                     |
| 4                                 | 10,0                            | 100                                    |
| <sup>a</sup> Nullkalibrierlösung. |                                 |                                        |

#### **C.4.5.5 Kalibrierlösungen (für die Prüflösung)**

In eine Reihe von vier 500-ml-Scheidetrichern 200 ml der Prüflösung (C.4.5.2) und die Volumina der Blei-Standardlösung (II) (C.4.3.6) nach Tabelle C.3 einbringen.

Lösung Nr 1 ist die Prüflösung ohne Bleizugabe.

#### **C.4.5.6 Bestimmung**

##### **C.4.5.6.1 Komplexbildung und Extraktionen**

200 ml der Blindwertlösung (C.4.5.3) in einen 500-ml-Scheidetricher einbringen.

Mit diesem und den vier 500-ml-Scheidetrichern aus C.4.5.5 in folgender Weise weiter verfahren.

Komplexbildung:

— 20,0 ml Pufferlösung (C.4.3.4), 5,0 ml APDC-Lösung (C.4.3.3) zugeben und 30 s schütteln.

Extraktion:

— 10,0 ml Chloroform (C.4.3.2) zugeben und 1 min kräftig schütteln;

— nach Phasentrennung die organische Schicht in einen zuvor getrockneten 100-ml-Scheidetricher, der 1,0 ml Salpetersäure (C.4.3.1) enthält, ablaufen lassen;

— diese Extraktion noch zweimal unter Verwendung von je 5 ml Chloroform wiederholen;

— die drei organischen Extrakte in den 100-ml-Scheidetricher vereinigen.

Rückextraktion:

— den 100-ml-Scheidetricher 30 s kräftig schütteln;

— 9,0 ml Wasser zugeben und 1 min erneut kräftig schütteln;

— nach Phasentrennung die untere organische Phase verwerfen und die obere wässrige Phase in einem trockenen Reagenzglas sammeln.

##### **C.4.5.6.2 Vorbereitung des Spektrometers**

Die Blei-Hohlkathodenlampe (C.4.4.2) in das Spektrometer (C.4.4.1) einsetzen.

Lampenstrom, Spalt und Druck von Acetylen und Luft nach der Bedienungsanleitung des Gerätes einstellen. Die Wellenlänge auf das Absorptionsmaximum von 283,3 nm einstellen.

##### **C.4.5.6.3 Spektrometrische Messungen**

Nach jeder Messung Wasser ansaugen.

In der nachfolgend angegebenen Reihenfolge die Lösungen in die Acetylen-Luft-Flamme zerstäuben und die Extinktion jeder Lösung messen:

— die vier Lösungen aus C.4.5.4;

— die salpetersaure Lösung, erhalten aus C.4.5.6.1, mit der Blindwertlösung (C.4.5.3);

— die vier salpetersauren Lösungen, erhalten aus C.4.5.6.1, mit den Lösungen aus C.4.5.5.

**C.4.5.7 Kalibrierkurven**

**C.4.5.7.1 Für die Blindwertlösung**

Die Extinktion der Nullkalibrierlösung von den Extinktionen der Kalibrierlösungen (C.4.5.4) subtrahieren und die Kalibrierkurve zeichnen, indem auf der Abszisse die in die Kalibrierlösungen eingebrachten Massen an Blei (Pb) in Mikrogramm und auf der Ordinate die zugehörigen korrigierten Extinktionen aufgetragen werden.

**C.4.5.7.2 Für die Prüflösung**

Die Extinktion der salpetersauren Lösung für die Lösung Nr 1 (Prüflösung ohne Bleizugabe aus C.4.5.5) von den Extinktionen der salpetersauren Lösungen für die Lösungen Nr 2, 3, 4 (Prüflösungen mit Bleizugabe aus C.4.5.5) subtrahieren. Die Kalibrierkurve zeichnen, indem auf der Abszisse die in die Lösungen eingebrachten Massen an Blei (Pb) in Mikrogramm und auf der Ordinate die zugehörigen korrigierten Extinktionen aufgetragen werden.

**C.4.6 Angabe der Ergebnisse**

**C.4.6.1 Berechnung**

Der Massenanteil an Blei  $c(\text{Pb})$  in der Probe wird in Milligramm je Kilogramm Natriumchlorid nach folgender Gleichung berechnet.

$$c(\text{Pb}) = 5 \frac{(m_2 - m_1)}{m} \tag{12}$$

Dabei ist

- $m$  die Masse der Probenmenge (C.4.5.1), in Gramm,
- $m_1$  die Masse Blei, in Mikrogramm, abgelesen auf der Kalibrierkurve (C.4.5.7.1) entsprechend der Extinktion, die für den Extrakt der Blindwertlösung aus C.4.5.3 erhalten wurde;
- $m_2$  die Masse Blei, in Mikrogramm, abgelesen auf der Kalibrierkurve (C.4.5.7.2) entsprechend der Extinktion, die für den Extrakt der Prüflösung Nr 1 (C.4.5.5) erhalten wurde.

**C.4.6.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision**

Von mehreren Laboratorien durchgeführte Ringanalysen an drei Proben ergaben die nachfolgenden statistischen Ergebnisse, wobei jedes Laboratorium die von ein und demselben Ausführenden in Doppelbestimmung erzielten Ergebnisse eingebracht hat.

**Tabelle C.4 — Wiederholpräzision und Vergleichpräzision**

|                                                                     | <b>Steinsalz</b>   | <b>Siedesalz</b>   | <b>Meersalz</b>    |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Anzahl der Laboratorien                                             | 15                 | 14                 | 15                 |
| Ergebnisse, Pb mg/kg                                                |                    |                    |                    |
| Mittelwert                                                          | < LOQ <sup>a</sup> | < LOQ <sup>a</sup> | < LOQ <sup>a</sup> |
| Standardabweichung für:                                             |                    |                    |                    |
| — Wiederholpräzision ( $s_r$ )                                      | 0,0566             | 0,0483             | 0,1254             |
| — Vergleichpräzision ( $s_R$ )                                      | 0,1299             | 0,1566             | 0,4141             |
| <sup>a</sup> LOQ = Bestimmungsgrenze (en: Limit of quantification). |                    |                    |                    |

## Anhang D (informativ)

### Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen (Atomabsorptionsspektrometrie — Hydrid-Verfahren)

**SICHERHEITSMASSNAHMEN** — Arsen, Antimon, Selen und ihre Hydride sind giftig. Mit Vorsicht handhaben.

#### D.1 Kurzbeschreibung

Durch das Natriumborhydrid-Reagenz in saurer Lösung werden die arsenigen, antimonigen und selenigen Säuren als Oxidationszustand As(III), Sb(III) und Se(IV) von Arsen, Antimon bzw. Selen augenblicklich in ihre flüchtigen Hydride umgewandelt. Die Hydride werden kontinuierlich durch Argon oder Stickstoff in einen geeigneten Atomisator eines Atomabsorptionsspektrometers gespült und in Atome der Gasphase umgewandelt. Dank der raschen Erzeugung der Elementarhydride in einer geeigneten Reaktionszelle begrenzt das Natriumborhydrid als Reduktionsmittel die Verdünnung der Hydride durch das Trägergas auf ein Minimum und ermöglicht eine schnelle und empfindliche Bestimmung des Arsen-, Antimon- und Selengehalts.

Die Probe wird aufgeschlossen, damit partikuläres As, Sb und Se gelöst werden. Die aufgeschlossenen Lösungen werden für die Bestimmung des As, Sb und Se getrennt behandelt, um sie in den Oxidationszustand (III) für Arsen und Antimon bzw. (IV) für Selen umzuwandeln.

#### D.2 Störungen

Die Störungen sind auf ein Minimum begrenzt, da die As-, Sb- und Se-Hydride aus der Lösung eliminiert werden, welche die Substanzen enthält, die am ehesten zu Störungen neigen. Es kommt zu geringen Ansprechschwankungen, wenn man die Säurematrices moduliert. Diese Variationen kontrollieren, indem die Standardlösungen und die Proben auf dieselbe Weise behandelt werden. Geringe Konzentrationen an Edelmetallen (ungefähr 100 µg/l Ag, Au, Pt, Pd usw.), Konzentrationen an Cu, Pb oder Ni von 1 mg/l oder darüber sowie Konzentrationen zwischen 0,1 mg/l und 1 mg/l an hydridbildenden Elementen (Bi, Sn und Te) können durch Bildung von Mischverbindungen der Metalle As, Sb oder Se das Ansprechen der As-, Sb- und Se-Hydride unterdrücken. Das Vorhandensein von As, Sb und Se in den Matrices des jeweils anderen Elements kann eine ähnliche Unterdrückung bewirken. Die aus dem Aufschluss von HNO<sub>3</sub> stammenden reduzierten Stickstoffoxide sowie das Nitrit können ebenfalls das Ansprechen des Instruments für alle Elemente unterdrücken. Starke Konzentrationen an Iodid stören bei der Bestimmung von Se, indem sie Se in seine Elementarform reduzieren. Zur Bestimmung von Se keine Glasgefäße verwenden, die zur Reduzierung von As(V) durch Iodid benutzt worden sind.

#### D.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in anerkannter Analysenqualität vorliegen, und das verwendete Wasser muss der Qualität 3 nach EN ISO 3696 entsprechen.

##### D.3.1 Natriumtetrahydroborat (Natriumborhydrid)

8 g NaBH<sub>4</sub> in 200 ml NaOH, c(NaOH) = 0,1 mol/l lösen. Jeden Tag eine frische Lösung ansetzen.

##### D.3.2 Vorreduzierende Natriumiodid-Lösung

50 g NaI in 500 ml Wasser lösen. Jeden Tag eine frische Lösung ansetzen.

**D.3.3 Schwefelsäure**,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ mol/l}$ .

**D.3.4 Schwefelsäure**,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,25 \text{ mol/l}$ .

Vorsichtig 35 ml Schwefelsäure, Dichte ( $\rho$ ) = 1,84 g/ml in etwa 400 ml Wasser geben, abkühlen lassen und das Volumen auf 500 ml ergänzen.

**D.3.5 Salpetersäure**, Dichte ( $\rho$ ) = 1,42 g/ml.

**D.3.6 Perchlorsäure**, Dichte ( $\rho$ ) = 1,66 g/ml.

**D.3.7 Salzsäure**, Dichte ( $\rho$ ) = 1,16 g/ml.

**D.3.8 Argon (oder Stickstoff)**, Handelsgüte.

**D.3.9 Wasserstoff**, Handelsgüte.

**D.3.10 Arsen(III)-Lösungen:**

- As(III)-Vorratslösung: 1,320 g Arsentrioxid  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Wasser lösen, das 4 g NaOH enthält. In einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser verdünnen; 1,00 ml = 1,00 mg As(III).
- As(III)-Zwischenlösung: 10 ml As(III)-Vorratslösung in 1 000 ml Wasser lösen, das 5 ml Salzsäure (D.3.7) enthält; 1,00 ml = 10,0  $\mu\text{g}$  As(III).
- As(III)-Standardlösung: 10 ml As(III)-Zwischenlösung in 1 000 ml Wasser lösen, das dieselbe Säurekonzentration enthält, wie sie zur Aufbewahrung der Probe verwendet wird (2 ml bis 5 ml Salpetersäure (D.3.5)); 1,00 ml = 0,100  $\mu\text{g}$  As(III). Die verdünnten Lösungen jeden Tag neu ansetzen.

**D.3.11 Arsen(V)-Lösungen:**

- As(V)-Vorratslösung: 1,534 g Arsenpentoxid  $\text{As}_2\text{O}_5$  in Wasser lösen, das 4 g NaOH enthält. In einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser verdünnen; 1,00 ml = 1,00 mg As(V).
- As(V)-Zwischenlösung: Zubereitung wie oben für As(III); 1,00 ml = 10,0  $\mu\text{g}$  As(V).
- As(V)-Standardlösung: Zubereitung wie oben für As(III); 1,00 ml = 0,100  $\mu\text{g}$  As(V).

**D.3.12 Selen(IV)-Lösungen:**

- Selen(IV)-Vorratslösung: 2,190 g Natriumselenit  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  in Wasser lösen, das 10 ml Salzsäure (D.3.7) enthält. In einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser verdünnen; 1,00 ml = 1,00 mg Se(IV).
- Se(IV)-Zwischenlösung: 10 ml Se(IV)-Vorratslösung in 1 000 ml Wasser, das 10 ml Salzsäure (D.3.7) enthält, verdünnen; 1,00 ml = 10,0  $\mu\text{g}$  Se(IV).
- Se(IV)-Standardlösung: 10 ml Se(IV)-Zwischenlösung in 1 000 ml Wasser lösen, das dieselbe Säurekonzentration enthält, wie sie zur Aufbewahrung der Probe verwendet wird (2 ml bis 5 ml Salpetersäure (D.3.5)). Die Lösungen jeden Tag neu ansetzen, wenn das Äquivalent der Instrumentenanzeige für Se(IV) und Se(VI) überprüft werden muss; 1,00 ml = 0,100  $\mu\text{g}$  Se(IV).

### D.3.13 Selen(VI)-Lösungen:

- Selen(VI)-Vorratslösung: 2,393 g Natriumselenat  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  in Wasser lösen, das 10 ml Salpetersäure (D.3.5) enthält. In einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser verdünnen; 1,00 ml = 1,00 mg Se(VI).
- Se(VI)-Zwischenlösung: Vorbereitung wie oben für Se(IV); 1,00 ml = 10,0  $\mu\text{g}$  Se(VI).
- Se(VI)-Standardlösung: Vorbereitung wie oben für Se(IV); 1,00 ml = 0,100  $\mu\text{g}$  Se(VI).

### D.3.14 Antimon-Lösungen:

- Antimon-Vorratslösung: 2 g Kaliumantimontartrat, Hemihydrat ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{SbK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) bei 100 °C während 1 h trocknen, 1,669 g in Wasser lösen; in einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser verdünnen und mischen, 1,00 ml = 1,00 mg Sb.
- Sb-Zwischenlösung: 10 ml Sb-Vorratslösung in 1 000 ml Wasser, das 10 ml Salzsäure (D.3.7) enthält, verdünnen, 1,00 ml = 10,0  $\mu\text{g}$  Sb.
- Sb-Standardlösung: 10 ml Sb-Zwischenlösung in 1 000 ml Wasser lösen, das dieselbe Säurekonzentration enthält, wie sie zur Aufbewahrung der Probe verwendet wird (2 ml bis 5 ml Salpetersäure (D.3.5)), 1,00 ml = 0,100  $\mu\text{g}$  Sb; die verdünnten Lösungen jeden Tag neu ansetzen.

## D.4 Geräte

Übliche Labor- und Glasgeräte sowie:

**D.4.1 Atomabsorptionsspektrometer**, ausgerüstet mit einem Gasdurchflusszähler für Argon (oder Stickstoff) und Wasserstoff, Entladungslampen ohne As-, Sb- und Se-Elektroden mit Netzteil, einer Korrektur des Hintergrundrauschens für die Wellenlängen der Messung und einem geeigneten Bandschreiber.

ANMERKUNG Bestimmte im Handel erhältliche Atomabsorptionszerstäuber und bestimmte Hydridreaktionszellen können mit Natriumborhydrid als Reagenz verwendet werden.

### D.4.2 Atomisator

Einen der folgenden Apparate verwenden:

- Brennerkopf vom Typ Boling<sup>7)</sup> mit durch Argon (oder Stickstoff) und Luft mitgeführter Wasserstoffflamme;
- zylindrische Quarzzelle, Länge 10 cm bis 20 cm, elektrisch durch einen externen Ni-Cr-Faden auf 800 °C bis 900 °C geheizt;
- zylindrische Quarzzelle mit einer internen brennstoffreichen Wasserstoff-Sauerstoff(Luft)-Flamme.

Die Empfindlichkeit der Quarzzellen verschlechtert sich nach mehreren Monaten Benutzung. Bisweilen kann die Empfindlichkeit durch eine Behandlung mit Flusssäure (HF), Volumenanteil 40 %, zurückgewonnen werden.

**SICHERHEITSMASSNAHMEN — HF mit großer Vorsicht behandeln, da es sich um ein giftiges und ätzendes Produkt handelt. Längeren Kontakt zwischen HF und Quarz vermeiden.**

---

7) Boling ist der Name des Erfinders dieses Brennertyps zur schnellen Verbrennung von Hydriden.

**D.4.3 Reaktionszelle** zur Erzeugung von As-, Sb- und Se-Hydriden.

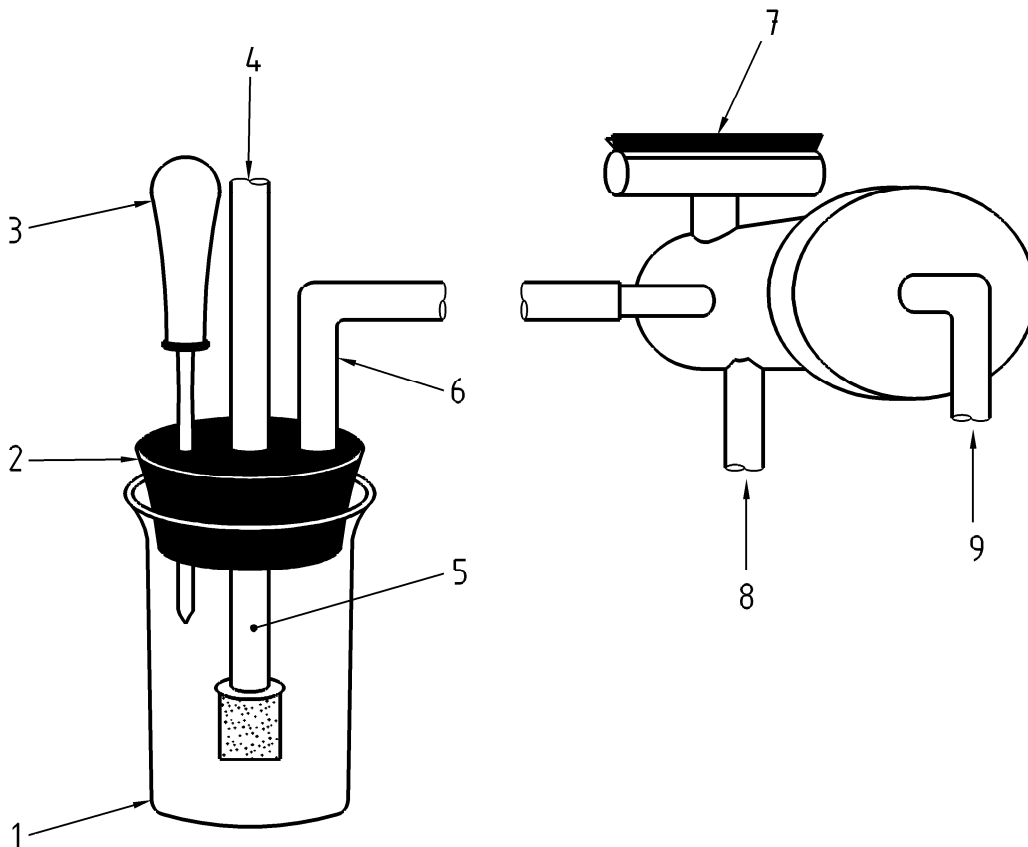
Ein Beispiel für eine Reaktionszelle ist in Bild D.1 dargestellt.

ANMERKUNG Es kann ein handelsübliches System verwendet werden, wenn dieses flüssige Natriumborhydrid-Reagenzien verwendet, wenn es nach D.5.3 aufgeschlossene Proben akzeptiert, wenn es 4 mol/l bis 6 mol/l (HCl) akzeptiert und wenn die Mischung durch das Spülgas und/oder durch einen Magnetrührer effizient und präzise ist.

Unabhängig von der Wahl des Systems Hydridreaktionszelle-Atomisator muss dieses folgende Bedingungen der Qualitätssicherung erfüllen:

- a) Es muss eine präzise und reproduzierbare Kalibrierkurve zwischen 0 µg/l und 20 µg/l As, Sb oder Se liefern, und seine Empfindlichkeitsschwelle muss zwischen 0,1 µg/l und 0,5 µg/l As, Sb oder Se liegen;
- b) die Oxidationszustandspare As(III)–As(V) bzw. Se(IV)–Se(VI) müssen dieselbe Anzeige des Instruments liefern, wenn sie dem vollständigen Verfahren unterworfen werden;
- c) der Aufschluss der Probe muss die Wiederfindung von mindestens 90 % des zugesetzten As(III), As(V), Se(VI), Se(IV) oder Sb zulassen.

**D.4.4 Tropfenzähler oder Spritzen**, die 0,5 ml bis 3,0 ml Natriumtetrahydroborat-Reagenz abgeben können. Die abgegebene Menge muss exakt und reproduzierbar sein, damit die Erzeugung von gasförmigem Wasserstoff zwischen den Gehaltsbestimmungen nicht in signifikanter Weise schwankt.



**Legende**

- |                     |                           |               |
|---------------------|---------------------------|---------------|
| 1 250-ml-Becherglas | 4 Hilfsspülgas Stickstoff | 7 Brennerkopf |
| 2 Gummistopfen      | 5 Gasdispersionsrohr      | 8 Wasserstoff |
| 3 Tropfenzähler     | 6 Ausgangsrohr            | 9 Stickstoff  |

**Bild D.1 — Reaktionszelle zur Erzeugung von As-, Sb- und Se-Hydriden**

## D.5 Durchführung

### D.5.1 Einstellung der Apparate

Den Eintritt der Reaktionszelle mit dem durch den Durchflusszähler kontrollierten Hilfsspülgas verbinden. Falls zwischen der Reaktionszelle und dem Atomisator eine Trocknungszelle installiert werden muss, darf nur wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  verwendet werden und kein  $\text{CaSO}_4$ , da dieses  $\text{SeH}_2$  zurückhalten kann. Vor der Benutzung des Systems Hydridherzeugung/Analyse die Betriebsparameter optimieren. Zum einfacheren Einstellen des Atomisators die As-, Sb- und Se-Wasserlösungen direkt in der Flamme ansaugen. Die Quarzatomisatoren derart ausrichten, dass eine maximale Extinktion erreicht wird. Den Durchfluss des Spülgases, die Konzentration und den Zufluss des Natriumborhydrid-Reagenzes, das Volumen der Lösung und die Rührgeschwindigkeit derart einstellen, dass für die zu analysierende chemische Substanz eine optimale Ansprache der Instrumente erreicht wird. Bei Verwendung eines Quarzzerstäubers die Zelltemperatur optimieren. Wenn das Natriumborhydrid zu rasch zugegeben wird, wird das System durch die rasche Entwicklung von Wasserstoff aus dem Gleichgewicht gebracht. Falls das Volumen der zu spülenden Lösung zu groß ist, nimmt das Absorptionssignal ab. Die empfohlenen Wellenlängen für As, Sb und Se sind 193,7 nm, 196,0 nm bzw. 217,6 nm.

### D.5.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

0,00 ml, 1,00 ml, 2,00 ml, 5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml und 20,00 ml der Standardlösungen von As(III), Se(IV) oder Sb in 100-ml-Messkolben geben und das Volumen mit Wasser auffüllen, das dieselbe Säurekonzentration besitzt, wie sie zur Aufbewahrung der Proben verwendet wird (üblicherweise 2 ml bis 5 ml Salpetersäure (D.3.5)). Dies ergibt Standardlösungen für 0 µg/l, 1 µg/l, 2 µg/l, 5 µg/l, 10 µg/l, 15 µg/l und 20 µg/l As, Sb oder Se. Jeden Tag frische Lösungen ansetzen.

### D.5.3 Herstellung der Prüflösungen und der Standardlösungen

50 ml der Probenlösung oder As(III)-, Se(VI)- oder Sb-Standardlösung in ein 250-ml-Becherglas geben. Alternativ Standardlösungen durch direkte Zugabe aliquoter Mengen von Lösungen, die 5 µg As, Se oder Sb enthalten, in Bechergläser und Verdünnen auf 50 ml herstellen, wodurch Lösungen mit einer Konzentration von jeweils 100 µg/l erhalten werden. 7 ml Schwefelsäure  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ mol/l}$  (D.3.3) und 5 ml Salpetersäure (D.3.5) zugeben. Erforderlichenfalls einen kleinen Siedestein oder Glaskugeln hinzufügen. Verdampfen bis zur Entstehung von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen. Die oxidierenden Bedingungen ständig durch Zugabe kleiner Mengen  $\text{HNO}_3$  aufrechterhalten, um ein Schwärzen der Lösung zu verhindern.

Einen  $\text{HNO}_3$ -Überschuss aufrechterhalten, bis die gesamte organische Substanz zersetzt ist. Das Ende des Aufschlusses wird üblicherweise durch eine klare Farbe der Lösung angezeigt. Leicht abkühlen, 25 ml Wasser und 1 ml Perchlorsäure (D.3.6) zugeben und erneut bis zur Entstehung von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen verdampfen, um die Stickstoffoxide zu eliminieren.

Die Effizienz des angewandten Aufschlussverfahrens dadurch kontrollieren, dass 5 ml Arsen-Standardlösung, 5 ml Selen-Standardlösung oder 5 ml Antimon-Standardlösung einer 50-ml-Probe hinzugefügt wird und die Wiederfindung gemessen wird. Die mittlere Wiederfindung muss über 90 % liegen. Ansonsten zum Aufschluss des gesamten wieder findbaren Arsens, Selens oder Antimons 100-ml-Kjeldahlkolben verwenden, um die Effizienz des Aufschlusses zu erhöhen. Nach Beendigung der Verdampfung der  $\text{SO}_3$ -Dämpfe für die Arsenmessungen auf 50 ml und für die Antimon- und Selenmessungen auf 30 ml verdünnen.

### D.5.4 Bestimmung von Arsen mit Natriumtetrahydroborat

In ein 250-ml-Becherglas (siehe Bild D.1) 50 ml aufgeschlossene Prüflösung oder Standardlösung geben, 5 ml Salzsäure (D.3.7) hinzufügen und mischen. 5 ml vorreduzierende  $\text{NaI}$ -Lösung (D.3.2) zugeben, mischen und mindestens 30 min warten.

**ANMERKUNG** Es wurde beobachtet, dass das Reagenz  $\text{NaI}$  für bestimmte Modelle von Hydridreaktionszellen nicht notwendig ist, wenn ein Empfindlichkeitsverlust der Instrumente von 20 % bis 30 % nicht von Bedeutung ist und wenn die Variablen für die Säurebedingungen der Lösungen und für die Temperaturen und das Volumen der As(V)- und Arsenerzeugung genau kontrolliert werden können. Dies kann ein automatisches Zufuhrsystem erforderlich machen.

Ein Becherglas gleichzeitig an den Gummistopfen, der das Gasdispersionsrohr für das Spülgas enthält, an den Natriumborhydrid-Eintritt und an den Ausgang zum Atomisator anschließen. Den Bandschreiber einschalten und warten, bis durch das Spülgas die Grundlinie erstellt ist und bis sämtliche Luft aus der Reaktionszelle verdrängt ist. 0,5 ml Natriumtetrahydroborat (D.3.1) zugeben. Nachdem die Extinktion des Instruments ein Maximum erreicht hat und auf die Basislinie zurückgekehrt ist, das Becherglas abnehmen, das Dispersionsrohr mit Wasser spülen und mit der nächsten Prüflösung oder der nächsten Standardlösung fortfahren. Regelmäßig die Kalibrierkurven von As(III) und As(V) vergleichen, um die Homogenität der Instrumentenreaktion zu überprüfen. Das Auftreten von chemischen Störungen, welche das Ansprechen des Instruments für Arsin unterdrücken, überwachen, indem eine aufgeschlossene Probe mit 10 µg/l As(III) bzw. As(V) behandelt wird. Die mittleren Wiederfindungen dürfen nicht unter 90 % liegen.

#### **D.5.5 Bestimmung von Selen mit Natriumtetrahydroborat**

In ein 250-ml-Becherglas 30 ml aufgeschlossene Prüflösung oder Standardlösung oder 30 ml nicht aufgeschlossene Probe oder Standardlösung geben, 15 ml Salzsäure (D.3.7) hinzufügen und mischen. Während einer vorherbestimmten Zeit auf 90 °C bis 100 °C erwärmen oder aber 60 min bei 121 °C in verschlossenen Gefäßen in den Autoklav geben oder während einer vorherbestimmten Zeit in offenen Reagenzgläsern unter Verwendung eines 90 °C bis 100 °C warmen Warmwasserbads oder eines Aluminiumheizblocks erwärmen. Die Effizienz der gewählten Heizmethode überprüfen, indem gleiche Instrumentenreaktionen für Kalibrierkurven nachgewiesen werden, die mit Standardlösungen von Se(IV) und Se(VI) erstellt werden. Bei Verwendung von offenen Bechergläsern oder Reagenzgläsern liegt die effiziente Heizdauer für die Umwandlung von Se(VI) in Se(IV) ohne Verlust von Se(IV) zwischen 5 min und 60 min. Die zur Nachprüfung der Äquivalenz verwendeten Se(VI)- und (Se(IV)-Standardlösungen nicht aufschließen.

Nach der Vorreduzierung von Se(VI) und Se(IV) jeweils ein Becherglas an den Spülapparat anschließen. Den Bandschreiber einschalten und warten, bis die Grundlinie erstellt ist. 0,50 ml Natriumtetrahydroborat (D.3.1) zugeben. Nachdem die Extinktion des Instruments ein Maximum erreicht hat und auf die Basislinie zurückgekehrt ist, das Becherglas abnehmen, das Dispersionsrohr mit Wasser spülen und mit der nächsten Prüflösung oder der nächsten Standardlösung fortfahren. Das Auftreten von chemischen Störungen kontrollieren, welche das Ansprechen des Instruments auf Selenhydrid unterdrücken, indem eine aufgeschlossene Probe mit 10 µg/l Se(IV) behandelt wird. Die mittleren Wiederfindungen dürfen nicht unter 90 % liegen.

#### **D.5.6 Bestimmung von Antimon mit Natriumtetrahydroborat**

In ein 250-ml-Becherglas 30 ml aufgeschlossene Prüflösung oder Standardlösung oder 30 ml nicht aufgeschlossene Probe oder Standardlösung geben, 15 ml Salzsäure (D.3.7) hinzufügen und mischen. Während einer vorherbestimmten Zeit (zwischen 5 min und 60 min) auf eine Temperatur von 90 °C bis 100 °C erwärmen. Nach der Vorreduzierung von Sb jeweils ein Becherglas an den Spülapparat anschließen. Den Bandschreiber einschalten und warten, bis die Grundlinie erstellt ist. 0,50 ml Natriumtetrahydroborat (D.3.1) zugeben. Nachdem die Extinktion des Instruments ein Maximum erreicht hat und auf die Basislinie zurückgekehrt ist, das Becherglas abnehmen, das Dispersionsrohr mit Wasser spülen und mit der nächsten Prüflösung oder der nächsten Standardlösung fortfahren. Das Auftreten von chemischen Störungen kontrollieren, welche das Ansprechen des Instruments auf Antimonhydrid unterdrücken, indem eine aufgeschlossene Probe mit 10 µg/l Sb behandelt wird. Die mittleren Wiederfindungen dürfen nicht unter 90 % liegen.

### **D.6 Berechnung**

Zur Erstellung einer Kalibrierkurve die Höhe der Spitzen für die verschiedenen Standardlösungen über der Konzentration als Kurve auftragen, die Höhe der Peaks der Proben messen und die zugehörige Konzentration an der Kurve ablesen. Falls die Probe vor dem Aufschluss verdünnt (oder konzentriert) wurde, den entsprechenden Faktor berücksichtigen.

## Literaturhinweise

- [1] 98/83/EG, *Richtlinie des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch*
- [2] 95/2/EG, *Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Februar 1995 über andere Lebensmittelzusatzstoffe als Farbstoffe und Süßungsmittel und ihre Ergänzungen*
- [3] 67/548/EWG, *Richtlinie des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe sowie ihre Änderungen und Anpassungen*