

| | | |
|---------------|--|--------------|
| April 2023 | AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i> | P-3/6 |
|---------------|--|--------------|

Elementbestimmung mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 17294-2 (E 29); Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (Januar 2017)
- DIN EN ISO 17294-1 (E 36); Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 1: Allgemeine Anleitung (Februar 2007)
- DIN EN ISO 5667-3 (A 21) Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (Juli 2019)
- DIN 38 402-30 (A 30); Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- DIN EN ISO 15587-1 (A 31); Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 1: Königswasser-Aufschluss (Juli 2002)
- DIN EN ISO 15587-2 (A 32); Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (Juli 2002)
- DIN 32 645; Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen (November 2008)
- DIN 38 402-51 (A 51); Kalibrierung von Analyseverfahren – Lineare Kalibrierfunktion, (Mai 2017)
- DIN 38402-60 (A 60); Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (Dezember 2013)
- LAWA-AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA); kostenloser Download unter <https://www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html>

Weitere Literatur siehe Abschnitt 8.

2 Zweck

Dieses Merkblatt regelt die Analytische Qualitätssicherung (AQS) bei der Bestimmung von Elementgehalten mittels ICP-MS. Es besitzt neben der Gültigkeit für wässrige Medien ebenfalls Gültigkeit für die Analyse von Aufschlusslösungen und Extrakten fester Proben. Gegebenenfalls können auch nicht in der Norm genannte Elemente mit diesem Verfahren bestimmt werden.

Das Merkblatt beinhaltet Hinweise und Ergänzungen zu der in Abschnitt 1 genannten Norm DIN EN ISO 17294-2 (E 29) und bietet Hilfestellung zur praktischen Durchführung.

3 Gerätschaften und deren Reinigung

Als Materialien zur Aufbewahrung von Standardlösungen und Proben haben sich je nach Aufgabenstellung und Anwendungsbereich Gefäße aus Kunststoff (z. B. Polyethylen (PE, HDPE), Polypropylen

| | | |
|-------|---|---------------|
| P-3/6 | Elementbestimmung mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) | April 2023 |
|-------|---|---------------|

(PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxy-Polymer (PFA) sowie Quarzglas bewährt.

Aufgrund der Blindwertproblematik und der geforderten niedrigen Bestimmungsgrenzen kommt der Reinheit der verwendeten Gefäße eine entscheidende Bedeutung zu.

Es ist darauf zu achten, dass die eingesetzten Gefäße eine möglichst glatte, geschlossene Oberfläche (keine Kratzer) aufweisen. Dies gilt insbesondere für Quarz, PE und PP, hier können durch Wechselwirkungen der zu bestimmenden Analyten mit der Gefäßwand Verfälschungen des Analysenergebnisses hervorgerufen werden. Flaschen mit Schraubverschlüssen sind solchen mit Schliffen vorzuziehen.

Häufig werden für den Spurenbereich Einweg-Gefäße aus den oben aufgeführten Materialien benutzt. Diese benötigen keine besondere Vorbehandlung, wenn nachgewiesen wurde, dass die Kontamination mit den zu bestimmenden Elementen durch das eingesetzte Material vernachlässigbar ist.

Bei Mehrfachnutzung von Gefäßen wird auf Grund der Kontaminationsgefahr die alleinige Reinigung in Laborspülmaschinen nicht empfohlen. Werden Laborspülmaschinen zur Vorreinigung eingesetzt, sollte in jedem Fall vor dem weiteren Gebrauch der Gefäße eine für das Untersuchungsziel geeignete spezifische Reinigung erfolgen. Es ist darauf zu achten, dass in der verwendeten Laborspülmaschine keine Reinigung von besonders kontaminierten Gerätschaften erfolgt. Bei weitergehenden Anforderungen kann die Ausdampftechnik eingesetzt werden.

Grundsätzlich sind die verwendeten Gefäße auf Kontaminationen zu überprüfen. Die Blindwerte der verwendeten Gefäße sind, insbesondere bei erstmaligem Einsatz, stichprobenartig zu ermitteln und zu dokumentieren. Die Gefäße müssen in einer kontaminationsfreien Laborumgebung gelagert werden.

4 Probenahme und Konservierung

Die Probenahme [1] ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix durchzuführen.

Es sind gereinigte und nach Möglichkeit metallfreie Probenahmegeräte zu verwenden.

In begründeten Fällen ist eine Feldblindprobe zu entnehmen, zu vermessen und zu dokumentieren (gilt für Elemente, bei denen häufiger mit Blindwertbefunden zu rechnen ist, z. B. Bor, Aluminium, Zink, Kupfer, Nickel), um mögliche Kontaminationen während der Probenahme und des Transportes festzustellen. Dazu wird Reinstwasser aus dem Labor, dessen Blindwert geprüft wurde, vor Ort wie eine natürliche Probe behandelt und allen Verfahrensschritten unterworfen, einschließlich der möglichen Filtration über Membranfilter. Transport, Lagerung und Messung erfolgen gemeinsam mit den gleichzeitig entnommenen Proben (vgl. auch spezifische LAWA-AQS-Merkblätter P-8.1 bis P-8.5 zur Probenahme).

Beinhaltet der Probenahmeauftrag eine Vor-Ort-Filtration (z. B. über 0,45 µm-Membranfilter), ist insbesondere die Blindwertfreiheit des Filtermaterials durch ausreichendes Spülen (evtl. mit Vorversuchen zu ermitteln) sicherzustellen. Erfolgt die Filtration routinemäßig, kann sich die Frequenz der Feldblindprobe an den Chargen des verwendeten Filtermaterials orientieren.

Die Proben werden gemäß der Norm DIN EN ISO 17294-2 (E 29) in Verbindung mit DIN EN ISO 5667-3 (A 21) konserviert. Die verwendeten Säuren müssen für den jeweiligen Anwendungsbereich entsprechend rein sein.

Anmerkung 1: *Stabilitätstests für Proben zeigten, dass bei den Elementen Quecksilber, Antimon, Zinn, Wolfram und Zirkonium abweichend von der DIN grundsätzlich auch nur mit Salpetersäure konserviert werden kann.*

| | | |
|---------------|---|--------------|
| April 2023 | Elementbestimmung mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) | P-3/6 |
|---------------|---|--------------|

5 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgt gemäß den Angaben der Normen DIN 38402-30 (A 30), DIN EN ISO 15587-1 (A 31) oder DIN EN ISO 15587-2 (A 32). Gekühlte Proben müssen vor der Bearbeitung auf Raumtemperatur gebracht werden.

Eine Aliquotierung erfolgt nach DIN 38 402-30 (A 30). Dabei ist darauf zu achten, dass eine Kontamination der Originalprobe vermieden wird.

Gestattet die Art der Probe keine Aliquotierung, so ist nach Möglichkeit die gesamte Probe aufzuschließen.

Ist bei inhomogenen Proben eine Behandlung in der oben beschriebenen Weise nicht möglich, so ist Rücksprache mit dem Auftraggeber zu halten und ein entsprechender Hinweis im Analysenbericht zu geben.

Für den Aufschluss wässriger Proben wird auf die Normen DIN EN ISO 15587-1 (A 31), DIN EN ISO 15587-2 (A 32) sowie auf die einschlägigen Hinweise in der Norm DIN EN ISO 17294-2 (E 29) verwiesen.

Für den Aufschluss von Feststoffen wird auf die DIN EN ISO 54321 (Kap. 8 Literatur) verwiesen.

6 Durchführung

Das jeweilige Analysengerät ist entsprechend den Anweisungen der Gerätehersteller zu optimieren.

Arbeitstäglich vor Beginn der Messungen sind die Intensitäten, die Oxidbildungsrate sowie die Intensität doppelt geladener Ionen zu kontrollieren, ggf. nachzubessern (Tuning) und zu dokumentieren. Ein entsprechender Vorschlag für eine Optimierungslösung ist in der DIN EN ISO 17294-2 (E 29) angegeben.

Die Massenkalkulation und die Überprüfung der Massenauflösung sollte mindestens jährlich oder nach Wartungsarbeiten am Quadrupol durchgeführt werden. Ein Indiz für eine erforderliche Überprüfung der Massenkalkulation kann z. B. schlechte Kurzzeitstabilität des Gerätes sein.

Die in der DIN EN ISO 17294-2 (E 29) angegebenen Element-Korrekturgleichungen sind erste Hinweise auf Möglichkeiten zur Beseitigung von isobaren und polyatomaren Störungen. Diese Gleichungen sind je nach Matrix-Zusammensetzung entsprechend anzupassen und ggf. zu ergänzen.

Moderne Quadrupolgeräte (mit einem oder mehreren Quadrupolen) sind mit Kollisions- bzw. Reaktionszellen ausgestattet, die eine deutliche Reduzierung störender Interferenzen ermöglichen. Zur Optimierung dieser Zellen ist nach den Vorgaben der Gerätehersteller zu verfahren.

Zur Erkennung und Beseitigung von Störungen bei der ICP-MS-Analytik wird verwiesen auf:

- DIN EN ISO 17294-2 (E 29)
- Angaben der Gerätehersteller (Gerätehandbuch)
- Literatur (Abschnitt 8)

Die Auswahl von geeigneten Isotopen für die zu bestimmenden Parameter ist abhängig vom Untersuchungsziel und der zu bestimmenden Matrix.

Die Kalibrierung erfolgt in Abhängigkeit von den jeweiligen spezifischen Anforderungen mit geeigneten Kalibrierstrategien gemäß DIN 38402-51 (A 51).

Da die verfügbaren Messgeräte die Wahl eines weiten linearen Arbeitsbereichs, z. T. über mehrere Dekaden, ermöglichen, wird im Folgenden insbesondere die Vorgehensweise bei Anwendung einer linearen Kalibrierfunktion beschrieben.

| | | |
|-------|---|---------------|
| P-3/6 | Elementbestimmung mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) | April 2023 |
|-------|---|---------------|

Die arbeitstägliche Kalibrierung im linearen Messbereich erfolgt mit einer Blindwertlösung und mindestens einer Standardlösung, deren Konzentration am oberen Ende des Arbeitsbereiches liegt.

Eine Überprüfung der Blindwerte mit einer Blindwertlösung und die Überprüfung der Kalibrierung mit einer unabhängig hergestellten Kontrolllösung, in der Regel im mittleren Arbeitsbereich, ist in regelmäßigen Abständen, z. B. nach jeder 10. bis 15. Probe, sowie am Ende einer Messreihe erforderlich. Alle Lösungen müssen hinsichtlich ihrer Säurekonzentration den zu analysierenden Proben angepasst sein.

Beispiele für Kalibrierstandards sind in der DIN EN ISO 17294-2 (E 29) angegeben. Alternativ sind geeignete Kalibrierlösungen auch im Handel erhältlich oder können je nach Aufgabenstellung selbst aus Einzelelementstandards hergestellt werden.

Anmerkung 2: *Zur Vermeidung von luftgetragenen Kontaminationen wird bei automatischen Probengebern z. B. eine geeignete Abdeckung mit Absaugung oder eine Laminar Flow Box empfohlen.*

7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätssicherung sind in der Tabelle 1 auf Seite 7 dieses Merkblattes zusammengestellt.

Laborintern sind für jeden Messplatz

- bei Neuaufstellung,
- nach wesentlichen Änderungen am Messplatz,
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens,
- in den festgelegten Abständen

folgende Arbeiten durchzuführen:

- ❖ Abschätzung des linearen Messbereichs und Festlegung des Kalibrierbereichs gemäß DIN 38402-51 (A 51). Die Prüfung des linearen Arbeitsbereiches erfolgt durch die Ermittlung der Punkt-zu-Punkt-Steigung (siehe auch Abschnitt 6.3.2 der DIN 38402-51 (A 51)). Zur digitalen Bearbeitung der Abschätzung kann ggf. auch auf frei verfügbare EDV-Tools, z. B. auf Excel-Basis, zurückgegriffen werden [11].

Die tolerierbare Abweichung der Punkt-zu-Punkt-Steigung vom Steigungsmedian liegt in der Regel bei maximal 10%, in begründeten Ausnahmefällen kann diese Grenze überschritten werden. Der lineare Messbereich endet an dem Punkt, an dem eine Überschreitung der tolerierbaren Abweichung der Punkt-zu-Punkt-Steigung vom Steigungsmedian vorliegt und ein systematischer Trend der Abweichung erkennbar ist.

Diese Prozedur ist in Abständen von maximal 3 Jahren zu wiederholen.

Alternativ kann die Prüfung des linearen Arbeitsbereiches auch mithilfe des empirischen Krümmungstests nach Anhang C der A 51 erfolgen.

- ❖ Prüfung von Matrixstörungen durch Analyse von zertifizierten Matrix-Referenzmaterialien mindestens jährlich oder durch Aufstockung repräsentativer realer Proben (Qualitätsziel: Wiederfindungsrate 80-120 %).

- ❖ Schätzung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze sowie Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze gemäß DIN 38402-60 (A 60), Kap. 6.3.

Die Verifizierung der Berichtsbestimmungsgrenzen wird mindestens jährlich unter den gleichen Bedingungen wie die Analytik der realen Proben durchgeführt, d. h. z. B. mit entsprechend angepasster Salz- und Säurematrix.

Arbeitstäglich ist für die zu bestimmenden Elemente mindestens eine Kontrollmessung mit einer von den Kalibrierstandards unabhängig hergestellten Kontrolllösung oder zertifiziertem Referenzmaterial durchzuführen (Qualitätsziel: Tolerierbare Abweichung der Ausschlussobergrenze (AO) vom jeweiligen Soll- bzw. zertifizierten Wert in der Regel $\leq 15\%$). Die Ergebnisse der Kontrollmessung(en) sind zusammenfassend zu dokumentieren. Die Dokumentation kann auf ausgewählte Elemente beschränkt werden. Die Auswahl dieser Elemente sollte sich daran orientieren, ob diese repräsentativ, relevant und/oder besonders problematisch für die jeweilige Untersuchung sind. Das Führen von Mittelwertkontrollkarten/-zielkarten wird als effizientes Instrument zur Dokumentation der Kontrollmessungen empfohlen (s. auch LAWA-AQS-Merkblatt A-2).

Für selten bestimmte Elemente, Störelemente etc. kann die Überprüfung des Messergebnisses bei Bedarf mit einem der in Kapitel 7.3 angegebenen Verfahren erfolgen.

Bei problematischen Proben, die z. B. leicht zu Inhomogenität neigen oder partikelhaltig sind, kann es darüber hinaus erforderlich sein, Spannweitenkontrollkarten zu führen. (Qualitätsziel: Ausschlussobergrenze (AO) $\leq 20\%$).

Bei Elementen, bei denen erfahrungsgemäß mit relevanten Blindwertbefunden zu rechnen ist (z. B. Bor, Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer, Nickel) kann es darüber hinaus erforderlich sein, diese Blindwerte z. B. in einer Blindwertkontrollkarte/-zielkarte zu dokumentieren (Qualitätsziel: Informationswert des Blindwertes $< 0,5 \cdot$ Informationswert der Bestimmungsgrenze).

7.2 Externe Qualitätskontrolle

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist regelmäßig entsprechend den Vorgaben der zuständigen Notifizierungs- bzw. Akkreditierungsstelle teilzunehmen. Qualitätsziele hierfür werden von den Veranstaltern festgelegt.

7.3 Absicherung der Ergebnisse

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

- Messung mit anderen Isotopen
- Messung mit internen Standards
- Durchführung von Doppelbestimmungen, tolerierbare Abweichungen in Abhängigkeit von der Konzentration: $\leq 10 \mu\text{g/l}$ 20 %, $> 10 \mu\text{g/l}$ 10 %
- Messung von Verdünnungen zur Prüfung von Matrixeinflüssen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Konzentration: 10-20 %
- Messung mit Standardaddition [7]
- Messung mit einer anderen geeigneten Analysenmethode

| | | |
|--------------|---|---------------|
| P-3/6 | Elementbestimmung mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) | April 2023 |
|--------------|---|---------------|

8 Literatur

- [1] Normen
- DIN 38 402-11 (A 11); Probenahme von Abwasser (Februar 2009)
 - DIN 38 402-12 (A 12); Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
 - DIN 38 402-13 (A 13); Planung und Durchführung der Probenahme von Grundwasser (Dezember 2021)
 - DIN ISO 5667-5 (A 14); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen (Februar 2011)
 - DIN EN ISO 5667-6 (A 15); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern (Dezember 2016)
 - DIN 38 402-20 (A 20); Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
 - DIN EN ISO 5667-14 (A 25); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben (Dezember 2016)
- [2] Umweltbundesamt – Umweltprobenbank des Bundes, Richtlinie zur chemischen Analyse, Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch ICP-MS (V 2.1.0), Februar 2011
- [3] EPA-Method 6020B, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA—MASS SPECTROMETRY (Rev. 2), Juli 2014
- [4] A. Montaser, D. W. Golightly, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH (Weinheim, 1987), 361
- [7] DIN 32633; Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition - Verfahren, Auswertung (Mai 2013)
- [8] E. Denoyer, Q. Lu, Characterization of Operating Parameters in Flow Injection ICP-MS, Atomic Spectroscopy, Vol. 14, No. 6 (1993), 162
- [9] EPA-Method 200.8, Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (Version 5.4), Dezember 1994
- [10] DIN EN ISO 54321; Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen (April 2021)
- [11] <https://www.wasserchemische-gesellschaft.de/dev/validierungsdokumente?lang=de>

| | | |
|------------|---|--------------|
| April 2023 | Elementbestimmung mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) | P-3/6 |
|------------|---|--------------|

| AQK-Maßnahme | Medium | Häufigkeit | Qualitätsanforderungen | Bemerkungen |
|---|--|---|---|--|
| Prüfung des linearen Kalibrierbereiches: Punkt zu Punkt Steigung; siehe Punkt 6.3.2 DIN 38402-51 (A 51) | Standardlösung | <ul style="list-style-type: none"> ◆ zur Verifizierung/Validierung ◆ wesentliche Änderungen der Versuchsbedingungen; ◆ in im Abstand von max. 3 Jahren | Tolerierbare Abweichung in der Regel max. 10% (Überschreitung in begründeten Ausnahmefällen) | |
| Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze nach DIN 38402-60 (A 60) | Standardlösungen | <ul style="list-style-type: none"> ◆ zur Verifizierung/Validierung ◆ nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens | entsprechend der Norm | |
| Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze nach A 60 | Originalprobe oder matrixangepasste Standardlösung (Verifizierung mit Analyt an der Bestimmungsgrenze) | mindestens einmal jährlich | Bestimmungsgrenze bzw. Berichtsbestimmungsgrenze verifiziert (s. DIN 38402-60 (A 60), Kap. 6.3) | |
| Kontrollmessung für alle Elemente, Dokumentation auf ausgewählte Elemente beschränkbar empfohlen: Mittelwertkontrollkarte/-zielkarte | Kontrolllösung, unabhängig hergestellt; alternativ: zertifiziertes Referenzmaterial | mindestens einmal arbeitstäglich | Verfahren in Kontrolle (s. Abschnitt 7.1) | siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2 AO ≤ 15% |
| Spannweitenkontrollmessung bei inhomogenen oder partikelhaltigen Proben empfohlen: Spannweitenkontrollkarte/-zielkarte | Originalprobe | <ul style="list-style-type: none"> ◆ problemorientiert ◆ bei inhomogenen oder partikelhaltigen Proben | Verfahren in Kontrolle (s. Abschnitt 7.1) | siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2 AO ≤ 20% |
| Blindwertkontrolle ggf. Blindwertkontrollkarte/-zielkarte bei ausgewählten Elementen | Blindwertlösung | <ul style="list-style-type: none"> ◆ problemorientiert ◆ bei blindwertbehafteten Elementen in jeder Serie | Verfahren in Kontrolle (s. Abschnitt 7.1) | |
| Wiederfindungskontrolle Prüfung von Matrixstörungen | Zertifiziertes Matrix-Referenzmaterial oder aufgestockte matrixhaltige Probe | mindestens einmal jährlich | Verfahren in Kontrolle (s. Abschnitt 7.1) | WFR 80 - 120 % |

Tabelle 1: Maßnahmen zur internen Qualitätskontrolle