

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

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 5667-3; Wasserbeschaffenheit, Probenahme, Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (April 1996)
- DIN 38 402 - A30; Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- DIN 32 645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze (Mai 1994)
- DIN 38 402 - A51; Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986)
- DIN 38 406 - E29; Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (Mai 1999)
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 8.

2 Zweck

Dieses Merkblatt regelt die "Analytische Qualitätssicherung" (AQS) bei der Bestimmung von Elementgehalten mittels ICP-MS. Es beinhaltet Hinweise zu der in Abschnitt 1 genannten ICP-MS-Norm und bietet Hilfestellung zur praktischen Durchführung.

Das Merkblatt besitzt neben wässrigen Medien analog zur zugrundeliegenden Norm ebenfalls Gültigkeit für die Analyse von Aufschlusslösungen und Extrakten fester Proben.

3 Gerätschaften und deren Reinigung

Für die ICP-MS-Analytik haben sich je nach Aufgabenstellung die Materialien Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxy (PFA) sowie Quarzglas bewährt.

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 Schlifflösern vorzuziehen.

Die Reinigung der Probenahmegefäße und Probenflaschen erfolgt nach der DIN EN ISO 5667-3, Abschn. 3.2.3.1. Bei Einsatz von Laborspülmaschinen zur Vorreinigung sollte in jedem Fall vor dem weiteren Gebrauch eine spezifische Reinigung erfolgen. Bewährt hat sich, die Gefäße gefüllt mit 10 %iger Salpetersäure von p.A.-Qualität über Nacht stehen zu lassen und anschließend mit Reinstwasser auszuspülen.

Anmerkung 1: Bei weitergehenden Anforderungen kann die Ausdämpftechnik eingesetzt werden. Es wird empfohlen, für die verschiedenen Matrizes separate Flaschensätze zu verwenden. Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen kann es sinnvoll sein, jeder Messstelle einen Flaschensatz zuzuordnen.

4 Probenahme und Konservierung

Die Probenahme [1] ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix durchzuführen. Es ist darauf zu achten, dass keine Verluste durch Sorption an Gefäßwänden bzw. keine Mehrbefunde durch Herauslösen aus den Probenahmegefäßen auftreten. Die Blindwerte der Probenahmegeräte und Probenflaschen sind stichprobenartig zu überprüfen. Die Ergebnisse der Prüfungen sind zu dokumentieren [2].

Um mögliche Kontaminationen während der Probenahme und des Transportes festzustellen, ist in begründeten Fällen eine Feldblindprobe zu nehmen, zu vermessen und zu dokumentieren (gilt für Elemente, bei denen häufiger mit Blindwertbefunden zu rechnen ist, z.B. Bor, Aluminium, Zink). Dazu wird Reinstwasser aus dem Labor, dessen Blindwert geprüft wurde, vor Ort wie eine natürliche Probe behandelt und allen Verfahrensschritten unterworfen. Transport, Lagerung und Messung erfolgen gemeinsam mit den gleichzeitig entnommenen Proben.

Die Proben werden gemäß der Norm konserviert, indem sie mit 65 %iger Salpetersäure, deren Reinheit für den jeweiligen Anwendungsbereich geeignet ist, auf einen pH-Wert < 2 eingestellt werden. Dazu genügen in der Regel 5-10 ml Säure pro Liter Probe, gegebenenfalls ist die Säuremenge entsprechend zu variieren. Die konservierten Proben sind mindestens einen Monat haltbar.

Anmerkung 2: *Stabilitätstests zeigten, dass bei den Elementen Antimon, Zinn, Wolfram und Zirkonium abweichend von der DIN statt mit Salzsäure grundsätzlich auch mit Salpetersäure gearbeitet werden kann. Eine Überprüfung ist für den jeweiligen Anwendungsbereich erforderlich.*

5 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgt gemäß den Angaben der Norm. Gekühlte Proben müssen vor der Bearbeitung auf Raumtemperatur gebracht werden.

Eine Aliquotierung erfolgt nach DIN 38 402-A 30.

Um eine Kontamination der Originalprobe zu verhindern, wird für Verdünnungen (Blindwert des Verdünnungswassers prüfen!), Standardadditionen etc. ein Teil der homogenisierten Probe ohne Hilfsmittel in ein Gefäß überführt und aus diesem das entsprechende Aliquot mittels einer Pipette entnommen. Diese Vorgehensweise ist nicht geeignet für Proben, die während der Überführung inhomogen werden. Gestattet die Art der Probe keine Aliquotierung, so ist 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.

In Ergänzung zu den in der DIN angegebenen Aufschlussverfahren werden auch Verfahren mit Mikrowellenanregung eingesetzt [3]. Bei wässrigen Proben kommt in der Regel ein Salpetersäure- Wasserstoffperoxid- Gemisch zum Einsatz.

Anmerkung 3: *Aufschlussversuche mit realen schwebstoffhaltigen Proben zeigten, dass bei Anwendung des Mikrowellenaufschlusses im geschlossenen System in der Regel eine bessere Erfassung der im Schwebstoff gebundenen Analyten erzielt wird. Dies gilt auch für die Elemente Antimon, Zinn, Wolfram und Zirkonium.*

6 Durchführung

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

Bei **Quadrupolgeräten** sind arbeitstäglich vor Beginn der Messungen die Intensitäten und die Oxidbildungsrate zu kontrollieren, ggf. nachzubessern und zu dokumentieren. Ein entsprechender Vorschlag für eine Optimierungslösung ist in der DIN angegeben.

Bei **Sektorfeldgeräten** wird üblicherweise auf maximale Intensität und Auflösung optimiert. Hierzu kann z.B. eine Lösung, die die Elemente Indium, Eisen, Arsen und Chlor (Chlorid) im gewünschten Arbeitsbereich enthält, verwendet werden.

Bei **Sektorfeldgeräten** sollte weiterhin arbeitstäglich eine Massenkalkulation nach den Empfehlungen des jeweiligen Herstellers erfolgen.

Bei **Quadrupolgeräten** sollte eine Massenkalkulation und die Überprüfung der Massenauflösung 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 angegebenen Korrekturgleichungen sind erste Hinweise auf Möglichkeiten zur Beseitigung von isobaren und polyatomaren Störungen. Diese Gleichungen sind je nach Matrixzusammensetzung entsprechend anzupassen und ggf. zu ergänzen.

Die Wirksamkeit der jeweiligen Korrekturgleichungen ist arbeitstäglich zu überprüfen. Hierzu kann die in der DIN angegebene Matrixlösung oder besser eine für das jeweilige Arbeitsgebiet angepasste Matrixlösung eingesetzt werden.

7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätssicherung sind in der Tabelle im Anhang zusammengestellt. Laborintern sind für jeden Messplatz

- bei Neuaufstellung,
- nach wesentlichen Änderungen am Messplatz,
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens,
- mindestens 1x jährlich

und für jede Mitarbeiterin bzw. jeden Mitarbeiter, besonders bei Neueinstellungen oder Neueinweisungen, folgende Arbeiten durchzuführen:

- 10-Punkt-Kalibrierung im niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich nach DIN 38402-A51,
- Berechnung des Verfahrensvariationskoeffizienten (V_{XO}),
- Vergleich der errechneten V_{XO} -Werte mit der "Prüfgröße PG" von 3,33 % [6].

Entscheidung: $V_{XO} < PG = 3,33 \%$ Methode wird beherrscht,

$V_{XO} > PG = 3,33 \%$ Methode wird nicht beherrscht.

Bei Eintreten des letzten Falles muss die Ursache gesucht und beseitigt und die Kalibrierung wiederholt werden.

Arbeitstäglich ist eine Mittelwertkontrollkarte über das Gesamtverfahren zu führen, wobei folgendes Qualitätsziel in Abhängigkeit von der Konzentration gilt:

$\leq 10 \mu\text{g/l}$: Sollwert $\pm 15 \%$ Abweichung

$> 10 \mu\text{g/l}$: Sollwert $\pm 10 \%$ Abweichung

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

Zur Überprüfung der Richtigkeit von Analysenergebnissen sind Referenzmaterialien (möglichst zertifiziert) einzubeziehen. Bezugsadressen: siehe Anhang.

Eine regelmäßige Kontrolle der Kalibrierung ist insbesondere bei größeren Probenserien über die Mittelwertkontrolle hinaus vorzusehen. Dazu sollte in bestimmten Abständen, z.B. nach jeder 10. Probe, eine Standardlösung bekannten Gehaltes untersucht werden; gegebenenfalls ist eine Nachkalibration erforderlich.

Arbeitstäglich sollte in regelmäßigen Abständen eine Blindwertkontrolle erfolgen (z.B. zu Messbeginn, nach jeder 15. Probe und am Ende der Messungen). Bei Elementen, bei denen erfahrungsgemäß mit Blindwertbefunden zu rechnen ist (z.B. Bor, Aluminium, Eisen, Zink) kann dies in einer Blindwertkontrollkarte dokumentiert werden.

7.2 Externe Qualitätskontrolle

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist 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 von Standardlösungen nach jeder zehnten bis fünfzehnten Probe
- 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

8 Literatur

[1] Normen

- DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Dezember 1995)
- DIN 38 402 - A 12; Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 13; Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- DIN 38 402 - A 14; Probenahme von Roh- und Trinkwasser (März 1986)
- DIN 38 402 - A 15; Probenahme aus Fließgewässern (Juli 1986)
- DIN 38 402 - A 19; Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988)
- DIN 38 402 - A 20; Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
- ENV 13530; Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (Oktober 1999)

[2] W. Büttner, J. Dahmen, N. Harder, J. Heckenkamp,
Kontamination bei der Probenahme ultrareiner Chemikalien, GIT Fachz. Lab. 11/93, 992

[3] DIN EN ISO 15587-1 (Entwurf)
Aufschluß für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser,
Teil 1: Königswasser-Aufschluß

DIN EN ISO 15587-2 (Entwurf)
Aufschluß für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser,
Teil 2: Salpetersäure-Aufschluß

[4] A. Montaser, D. W. Golightly,
Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH (Weinheim, 1987), 361

[5] F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken,
Inorganic Mass Spectrometry, John Wiley and Sons (Wiley-Interscience) (New York, 1988), 257

[6] D. Rinne und W. Leger,
Qualitätsziele für die Schwermetallbestimmungen mit spektroskopischen Methoden,
Vom Wasser 74, 91 (1990).

[7] DIN 32633; Verfahren der Standardaddition (Dezember 1998)

[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

AQK-Maßnahme	Medium	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Ermittlung der Verfahrenskenngößen nach DIN 38 402 - A 51	◆ Standardlösung	◆ Einübphase ◆ wesentliche Änderungen der Versuchsbedingungen; ◆ mind. 1 mal jährlich	$V_{x0} < 3,33 \%$	◆ niedrigster anzustrebender Arbeitsbereich ◆ innerhalb einer Dekade (=Zehnerpotenz) ◆ Äquidistanz der Kalibrierkonzentrationen
Mittelwertkontrollkarte	laborinterne Kontrollprobe, besser: zertifiziertes Referenzmaterial	◆ in jeder Serie ◆ mindestens arbeitstäglich	Verfahren in Kontrolle (s. Abschnitt 7.1)	◆ siehe Merkblatt A-2
Spannweitenkontrollkarte	Originalprobe	◆ problemorientiert ◆ bei inhomogenen oder partikelhaltigen Proben	Verfahren in Kontrolle (s. Abschnitt 7.1)	◆ siehe Merkblatt A-2
Blindwertkontrollkarte ggf. Kontrollkarte bei ausgewählten Elementen	Blindwertlösung	◆ problemorientiert ◆ bei blindwertbehafteten Elementen in jeder Serie	Verfahren in Kontrolle	
Wiederfindungskontrolle	aufgestockte Probe	bei Bedarf	WFR 90 - 110 %	
Feldblindprobe bei ausgewählten Elementen	Reinstwasser	bei Bedarf	Keine merkliche Beeinflussung des Analyseergebnisses	Minimierung des Feldblindwertes ist anzustreben

Tabelle 1: Maßnahmen zur Internen Qualitätskontrolle

Anhang 1

Bezugsadressen für Referenzmaterialien sind u.a.:

- Fa. Breitländer
Eichproben und Labormaterial GmbH
PF 80 46
D-59035 Hamm
Internet: <http://www.breitlander.com/>
e-mail: Mail@Breitlander.com
- Winopal Forschungsbedarf GmbH
Mühlenstraße 16
D-29353 Ahnsbeck
Internet: <http://www.winopal.com>
e-mail: winopal@winopal.com
- Promochem GmbH
Postfach 10 09 55
D-46469 Wesel
Internet: <http://www.promochem.com>
e-mail: de@promochem.com
- The Office of Reference Materials
Laboratory of the Government Chemist
Queens Road, Teddington
Middelsex TW11 OLY
Great Britain
Internet: <http://www.lgc.co.uk>
e-mail: orm@lgc.co.uk
- Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM),
Management of Reference Materials (MRM) Unit,
Retieseweg
B-2440 Geel, Belgien
Internet: <http://www.irmm.jrc.be>
e-mail: doris.florian@irmm.jrc.be
- Standard Reference Materials Program
Customer Relations Department
Building 202, Room 204
National Institute of Standards and Technology
Gaithersburg, MD 20899-0001, USA
Internet: <http://ois.nist.gov/srmcatalog/>
- Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Postanschrift:
12200 Berlin
Internet: <http://www.bam.de/>
e-mail: harry.klich@bam.de und info@bam.de