



Herausforderung

Analyse von Spurenelementen und präzise Bestimmung von Verunreinigungen in Abwässern

Lösung

Die hochauflösende ICP-OES mit der DualView Plus-Option bietet einen erweiterten linearen dynamischen Auswertebereich vom sub-ppb- bis zum %-Bereich

Abwasseranalyse nach US EPA 200.7 unter Verwendung von HR-ICP-OES

Einführung

Die Quantifizierung von Metallgehalten in Abwasser ist wichtig, um die Umwelt und die menschliche Gesundheit vor schädlichen Auswirkungen zu schützen. Die Metallgehalte werden v.a. durch unzureichend behandelte kommunale Abwässer und bestimmte industrielle Einleitungen verursacht. Allerdings ist die Abwasserentsorgung in den einzelnen Ländern unterschiedlich geregelt. In den USA handelt z.B. die Environmental Protection Agency (EPA) in Zusammenarbeit mit den Bundesstaaten eine Einleitungsgenehmigung über das National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES) aus. Dabei werden für jeden Standort die Bundesrichtlinien für die Industriekategorie (40 CFR, Teile 405–471)^[1] und die Fragilität des Gewässers, in das eingeleitet wird, berücksichtigt.

In der Europäischen Union wird die Behandlung von Abwasser in der Richtlinie über die Behandlung von Kommunalem Abwasser (Urban Wastewater Treatment Directive, UWTd) und die Richtlinie über integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

(Integrated Pollution Prevention and Control, IPC) geregelt, die beide Teil der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) sind. Die deutsche Abwasserverordnung (AbwV) setzt dabei zur Verringerung der Umweltverschmutzung verschiedene EU-Richtlinien über Einleitungsgrenzwerte für Schadstoffe um. Anders als die durch den Clean Water Act (CWA) in den USA geforderten Abwassereinleitungsbestimmungen unterscheidet die deutsche Abwasserverordnung (AbwV) nicht zwischen direkter und indirekter Einleitung. Beide Einleitungsarten müssen den Anforderungen für das jeweilige industrielle oder kommunale Abwasser entsprechen. Daher ist es erforderlich, Abwasser auf verschiedene Metallkonzentrationen und in unterschiedlichen Matrices zu untersuchen.

In der instrumentellen Analytik gibt es verschiedene Techniken, die zur Messung der Elementzusammensetzung von Abwässern verwendet werden können. Dazu gehören die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS).

Je nach Anzahl der Elemente und Proben ändern sich die Anforderungen an die eingesetzte Technik. ICP-MS bietet zwar leistungsstarke Nachweismöglichkeit im Spurenbereich, ist aber nicht zu empfehlen, um Elementgehalte von bis zu 200 mg/l mit hoher Präzision zu bestimmen. Herkömmliche ICP-OES-Geräte sind geeignet für die meisten Aufgaben der Routineanalysen im Abwasser, jedoch sind sie oft nicht nachweisstark genug, um toxische Spurenmetalle zuverlässig bestimmen zu können. Die Vorgehensweise selbst wird in mehreren ICP-OES-Standardverfahren wie der US-amerikanischen EPA-Methode 200.7^[2] oder ISO 11885^[3] beschrieben. Die EPA entwickelte die Methode 200.7 zur Bestimmung von Metallen und Spurenelementen in Gewässern und Abfällen mittels ICP-OES. Das Analyseverfahren selbst wird bei zahlreichen Probentypen eingesetzt, findet jedoch vor allem im Abwasserbereich Anwendung. Die Methode umfasst zudem ein Qualitätskontrollverfahren, um einen ordnungsgemäßen

Betrieb des Instruments und der Methodik während der Analyse von Abwasserproben sicherzustellen. In dieser Studie wurde die Leistungsfähigkeit des PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES, das sich durch hohe Empfindlichkeit, einen breiten, linearen dynamischen Bereich und hohe spektrale Auflösung auszeichnet, für die Analyse von Abwasser bewertet. Der hier vorgestellte Ansatz beschreibt die Analyse von Schadstoffen und Spurenelementen in Abwässern mit einem Standard-ICP-OES-Setup. Die Eignung dieser Methodik wurde mittels Durchführung eines Qualitätskontrollprogramms nach Methode 200.7, Analyse mehrerer zertifizierter Referenzmaterialien, Teilnahme an einem nationalen Ringversuch zur externen Qualitätskontrolle, Prüfen von Wiederfindungsraten von Zusätzen in schwierigen Matrices und die Überwachung der Langzeitstabilität des Systems validiert.

Materialien und Methoden

Probenvorbereitung

Sämtliche Gefäße wurden mit Reinstwasser aus einem PURELAB-System gereinigt (18,2 MΩ cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England). Einzel- und Multielement-Kalibrierstandards wurden mittels Verdünnung einer zertifizierten Stammlösung (Merck, Sigma-Aldrich, CPACem, Inorganic Ventures) in Polypropylenröhrchen unter Verwendung von 1 Vol.-% ultrareiner subboiled HNO₃ angesetzt. Alle Proben (sofern nicht bereits stabilisiert) und Blindlösungen wurden mit HNO₃ angesäuert, um eine endgültige Säurekonzentration von 1 Vol.-% zu erhalten. Als interner Standard wurde allen Blindlösungen, Standards und Proben vor der Messung Yttrium (Y) zugesetzt.

Die in dieser Applikationsschrift untersuchten Probentypen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Als Probentyp wurden verschiedene Arten von Wasser- (Oberflächen- und Grundwasser) und Abwasserproben ausgewählt, sowie die zur Validierung der entwickelten Methode verwendeten Referenzmaterialien untersucht. Zur weiteren Qualitätssicherung der Messung wurden drei Abwasserproben im Rahmen eines nationalen Ringversuches (RV) quantifiziert („59. Länderübergreifender Ringversuch – Elemente in Abwasser – 03/2021“ von der Staatlichen Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen (BfUL), Deutschland). Alle Proben wurden mit subboiled HNO₃ angesäuert, um eine endgültige Säurekonzentration von 1 Vol.-% zu erhalten. Unstabilisierte Proben wurden mit HNO₃ versetzt, so dass sich eine Endkonzentration von 1 Vol.-% Säure ergab.

Die Probenvorbereitung für die RV-Proben erfolgte nach der EPA-Methode 3015A (SW-846)^[4] und DIN EN ISO 15587-2^[5], die einen mikrowellenunterstützten Säureaufschluss erfordern. Dementsprechend wurden ein

Aliquot der Probe von 25,0 (± 0,1) ml und 6,25 (± 0,10) ml subboiled HNO₃ in ein Aufschlussgefäß (PM60 der speedwave XPERT) gegeben. Die Mischung wurde vorsichtig geschwenkt und nach einer Wartezeit von ca. 15 Minuten wurden die Gefäße verschlossen. Die Proben wurden anschließend dem Mikrowellenaufschluss unterzogen (speedwave XPERT, 20 min, 200 °C) und nach Abkühlen auf Raumtemperatur (RT) erfolgte der weitere Analysenablauf. Die Proben wurden jeweils quantitativ in Polypropylen-Gefäße überführt und auf ein Gesamtvolumen von 50 mL mit Reinstwasser aufgefüllt.

Die Probenvorbereitung zu Analyse von Quecksilber wurde nach DIN EN ISO 12846:2012-08 (E12) durchgeführt. Diese Proben wurden bereits mit 1 Vol% HCl versetzt und wurden während des gesamten Verfahrens nur in Glasgefäßen gelagert. 25 (± 0,1) ml von jeder Probe wurden in ein 50-ml-Kolben gegeben, wozu 0,5 ml einer 1:1-Lösung von Kaliumbromid (Konzentration (KBr) = 0,2 mol/l) und Kaliumbromat (Konzentration (KBrO₃) = 0,033 mol/l) gegeben und inkubiert wurden (24 h, bei Raumtemperatur, Angaben der EN ISO 12846:2012-08 zur Färbung beachten). Nach der Inkubation wurden 10 µl Hydroxylammoniumchlorid (Konzentration β-NH₄OCl = 120 g/l) und 0,5 ml subboiled HCl zu der Analyselösung gegeben, die unmittelbar danach gemessen wurde. Blind- und Standardlösungen wurden entsprechend vorbereitet. Die Bestimmung von Hg basiert auf einer Kaldampftechnik. Als Reduktionsmittel wurde 0,3 Gew.-% NaBH₄ stabilisiert mit 0,1 Gew.-% NaOH, verwendet. Die Proben wurden vor der Messung mit 5 Vol.-% subboiled HCl um den Faktor 10 verdünnt.

Tabelle 1: Liste der zu analysierenden Proben und Referenzmaterialien

Probe	Bezugsquelle
Zertifizierte Abwasser-Spurenmetall-Lösung A (CWW-TM-A)	High Purity Standards
Zertifizierte Abwasser-Spurenmetall-Lösung B (CWW-TM-B)	High Purity Standards
Zertifizierte Abwasser-Spurenmetall-Lösung C (CWW-TM C)	High Purity Standards
Zertifizierte Abwasser-Spurenmetall-Lösung D (CWW-TM D)	High Purity Standards
ERM-CA713 Abwasser (Spurenelemente)	Sigma-Aldrich
RV-Abwasserprobe A	BfUL
RV-Abwasserprobe B	BfUL
RV-Abwasserprobe C	BfUL
Industrielles Abwasser – Einlass	Automobilindustrie
Industrielles Abwasser – Einlass	Galvanikindustrie

Kalibrierung

Die Konzentrationen der Kalibrierstandards wurden für jedes Element entsprechend der Erwartungswerte ausgewählt. Wie in Tabelle 2 beschrieben, wurden für jedes Element mindestens drei Kalibrierstandards verwendet. Typische Kalibrierfunktionen sind in Abbildung 1 gezeigt.

Tabelle 2: Konzentration der Kalibrierstandards

Standard	Konzentration [mg/l]				
	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Tl, V, Zn	Mg, P, Si	Ca, K, Na	Mo, Sb, Sn, Ti	Hg
Kalibrierung 0	0	0	0	0	0
Standard 1	0,01	0,01	-	-	-
Standard 2	0,1	0,1	0,1	-	-
Standard 3	1,0	1,0	1,0	-	-
Standard 4	-	10,0	10,0	-	-
Standard 5	-	-	100	-	-
Standard 6	-	-	-	0,01	-
Standard 7	-	-	-	0,1	-
Standard 8	-	-	-	1,0	-
Standard 9	-	-	-	-	0,005
Standard 10	-	-	-	-	0,01
Standard 11	-	-	-	-	0,025

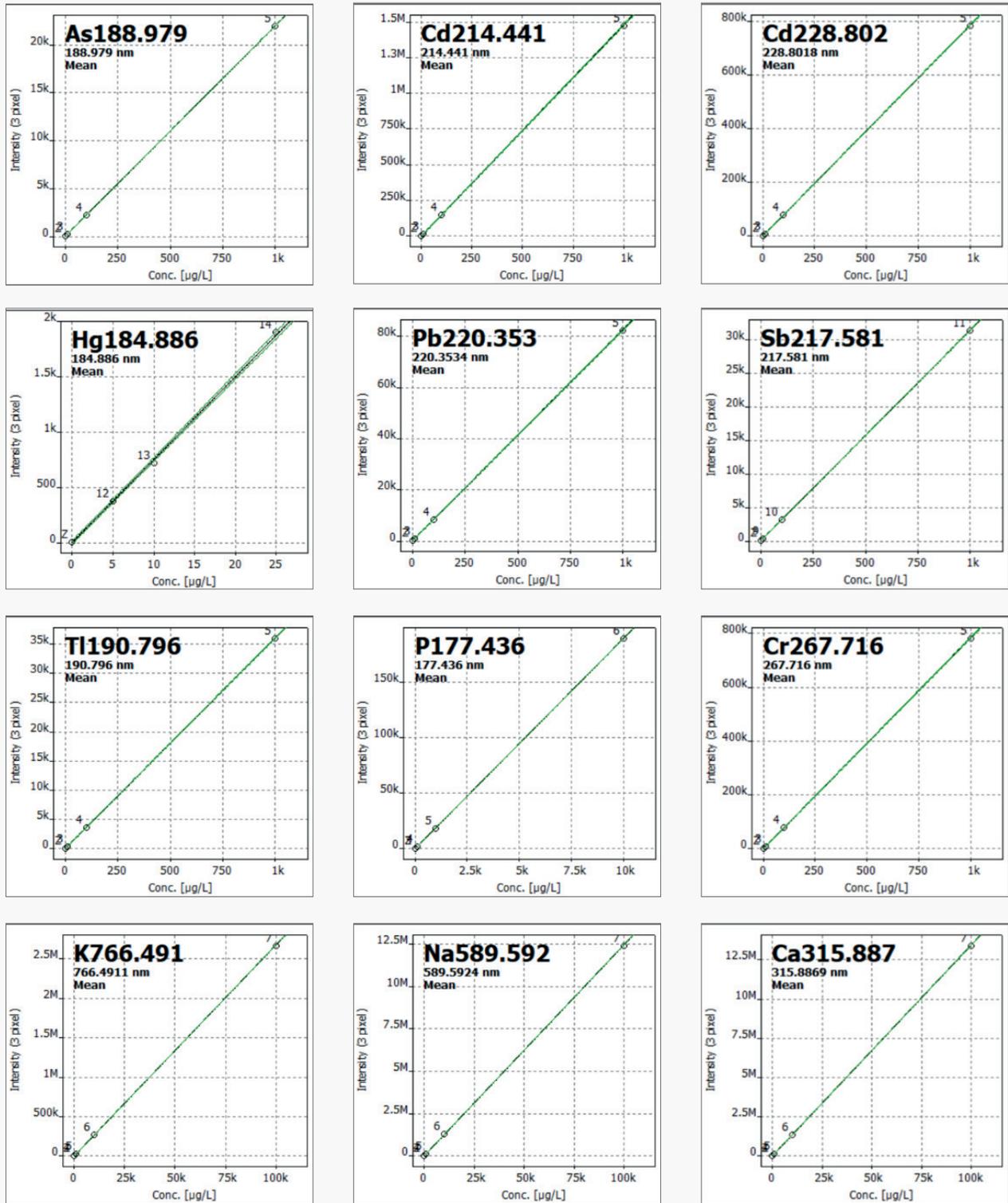


Abbildung 1: Ausgewählte Kalibrierfunktionen

Geräteeinstellungen

Die Analysen wurden mit einem PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES durchgeführt. Die Komponenten der Probenzufuhr sowie die Geräteeinstellungen wurden so gewählt, das ein hohes Empfindlichkeitsniveau für Spurenelemente in potentiell stark salzhaltigen Matrices erreicht werden konnte. Für die automatische Probenzufuhr wurde der Probengeber CETAC ASX-560 von Teledyne eingesetzt. Zudem wurde ein Misch-Kit für interne Standards verwendet, um 10 mg/l Yttrium als interne Standardlösung online einzuführen, was zu einer Endkonzentration von rund 1 mg/l führte. Eine Auflistung der einzelnen Einstellungen und Komponenten ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Geräteparameter

Parameter	
Plasmaleistung	1250 W
Plasmagasfluss	13 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 l/min
Zerstäubergasfluss	0,6 l/min
Zerstäuber	Konzentrisch, SeaSpray, 2,0 ml/min, Borosilikat
Zerstäuberkammer	Zyklon-Zerstäuberkammer, 50 ml, Borosilikat
Äußeres Rohr / Inneres Rohr	Quarz/Quarz
Injektor	Quarz; ID: 2 mm
Pumpenschläuche	PVC (rot/rot)
Standardschläuche innen	PVC (grün/orange)
Pumprate	1,00 ml/min
Schnelles pumpen	4,0 ml/min
Messverzögerung/Spüldauer	45 s/15 s
Fackel-Position	0 mm

Methoden- und Auswertungsparameter

Tabelle 4: Methodenparameter

Element	Linie	Plasmabeobachtung	Auswertung	Messzeit	Auswertung		
	[nm]			[s]	Pixel	Basislinienanpassung	Polynomgrad
Y	371,030	axial/radial	Peak	1/2	3	ABC ¹	auto
Ag	328,068	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Al	394,401	axial	Peak	3	3	ABC	auto
As	188,979	axial	Peak	10	3	ABC	auto
B	249,773	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Ba	455,403	radial	Peak	1	3	ABC	auto
Be	313,107	axial	Peak	2	3	ABC	auto
Bi	223,061	axial	Peak	10	3	ABC	auto
Ca	315,887	radial	Peak	1	3	ABC	auto
Cd	214,441	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Co	228,615	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Cr	267,716	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Cu	327,396	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Fe	259,940	axial	Peak	1	3	ABC	auto

Tabelle 4 (Fortsetzung): Methodenparameter

Element	Linie	Plasma- beobachtung	Integration	Integrationszeit	Auswertung		
	[nm]					[s]	Pixel
Hg	184,886	axial	Peak	10	3	ABC	auto
K	766,491	radial	Peak	1	3	ABC	auto
Li	670,791	radial	Peak	3	3	ABC	auto
Mg	285,213	radial	Peak	1	3	ABC	auto
Mn	257,610	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Mo	202,030	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Na	589,592	radial	Peak	1	3	ABC	auto
Ni	231,604	axial	Peak	3	3	ABC	auto
P	177,436	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Pb	220,353	axial	Peak	10	3	ABC	auto
Sb	217,581	axial	Peak	10	3	ABC	auto
Se	196,028	axial	Peak	10	3	ABC	auto
Si	251,611	radial	Peak	1	3	ABC	auto
Sn	189,927	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Sr	407,771	radial	Peak	1	3	ABC	auto
Te	214,281	axial	Peak	10	3	ABC	auto
Ti	334,941	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Tl	190,796	axial	Peak	10	3	ABC	auto
V	292,401	axial	Peak	3	3	ABC	auto
Zn	206,200	axial	Peak	1	3	ABC	auto

¹ Automatische Basislinienkorrektur(ABC)

Ergebnisse und Diskussion

Die EPA-Methode 200.7 erfordert ein formelles Qualitätskontroll(QC)-Verfahren zur Sicherstellung der Eignung des Labors und der eingesetzten Gerätetechniken. Der initiale Nachweis der Eignung des Labors umfasst die Bestimmung von Nachweisgrenzen (MDLs) und des linearen dynamischen Bereichs (LDR), eine regelmäßige Überprüfung von Blindlösungen sowie Überprüfungen der Geräteleistung (IPC) und der spektralen Interferenz (SIC). Außerdem müssen die Präzision und die langfristige Stabilität der Methode getestet werden.

Linearer dynamischer Bereich und Nachweisgrenzen

Gemäß der Methode 200.7 ist der LDR als maximale Abweichung von 10% zum erwarteten Wert definiert. Die MDLs werden anhand von sieben Messungen einer Blindlösung bestimmt. Dieser wurde ein Analytzusatz mit einer Konzentration des Zwei- bis Dreifachen der Nachweisgrenze des Geräts zugegeben. Die resultierende Standardabweichung der sieben Messungen wird dann mit 3,14 (bei einem Konfidenzniveau von 99 %) multipliziert, um die MDL zu erhalten. Die in dieser Messreihe ermittelten methodenspezifischen LDRs und MDLs sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Methoden-Nachweisgrenzen (MDL) und Obergrenze des linearen dynamischen Bereichs (LDR) für die verwendeten analytischen Linien

Element	Linie	Plasmabeobachtung	MDL	LDR
	[nm]		[µg/l]	[mg/l]
Ag	328,068	axial	0,14	20*
Al	394,401	axial	0,55	100*
As	188,979	axial	0,35	100*
B	249,773	axial	0,20	100*
Ba	455,403	radial	0,06	10
Be	313,107	axial	0,01	5
Bi	223,061	axial	0,35	100*
Ca	315,887	radial	1,38	250
Cd	214,441	axial	0,04	10
Co	228,615	axial	0,12	50
Cr	267,716	axial	0,10	50
Cu	327,396	axial	0,11	100*
Fe	259,940	axial	0,08	25
Hg	184,886	axial	0,14	10*
K	766,491	radial	22,0	200
Li	670,791	radial	0,23	25
Mg	285,213	radial	0,25	100*
Mn	257,610	axial	0,02	10
Mo	202,030	axial	0,13	100*
Na	589,592	radial	4,08	250
Ni	231,604	axial	0,12	20*
P	177,436	axial	1,25	100
Pb	220,353	axial	0,35	20*
Sb	217,581	axial	0,40	100*
Se	196,028	axial	1,25	100*
Si	251,611	radial	2,90	100
Sn	189,927	axial	0,25	100*
Sr	407,771	radial	0,04	5
Te	214,281	axial	0,88	100*
Ti	334,941	axial	0,02	20*
Tl	190,796	axial	0,45	100*
V	292,401	axial	0,04	50
Zn	206,200	axial	0,08	10

* Testobergrenze; wenn ein Kriterium der 90%igen Wiederfindung erfüllt ist, sind noch höhere Konzentrationen möglich

Laborreagenzienblindprobe (LRB) und aufgestockte Laborblindprobe (LFB)

Methode 200.7 erfordert regelmäßige Messungen von ausgewählten Blindlösungen. Eine davon ist der Blindwert der eingesetzten Reagenzien (laboratory reagent blank, LRB), der auf die gleiche Weise wie die Proben behandelt wird und alle Reagenzien in den gleichen Gehalten enthält. Sie sollte mit jeder Charge von 20 oder weniger Proben (gleiche Matrix) angesetzt und analysiert werden, um mögliche Kontaminationen durch die Laborumgebung auszuschließen. Er sollte nicht mehr 10 % der ermittelten Analytkonzentrationen oder weniger als das 2,2-Fache der MDL betragen. Die andere Blindprobe ist die angereicherte Laborblindprobe (laboratory fortified blank, LFB), die durch Zusetzen einer geeigneten Analytkonzentration zu einem Aliquot der LRB hergestellt wird. Die LFB muss ebenfalls während der gesamten Probenvorbereitung mitgeführt werden und sollte mit jeder Probencharge analysiert werden. Die Wiederfindungsrate des zugesetzten Analyten, berechnet als prozentuale Wiederfindung, muss innerhalb einer Kontrollgrenze von $\pm 15\%$ liegen. Alle LRB und LFB, die im Zusammenhang mit dieser Messreihe nach der Methode 200.7 hergestellt und analysiert wurden, erfüllten die genannten Kriterien.

Qualitätskontrollprobe, Geräteleistungsprüfung und Stabilität

Unmittelbar nach der Kalibrierung müssen Messreihen mit zwei verschiedenen QC-Proben gemessen werden, um die Qualität der Kalibrierung und die Geräteleistung zu überprüfen. Dies schließt die Qualitätskontrollprobe (QCS) und die Lösung für die Geräteleistungsprüfung (instrumental performance check, IPC) ein. Die IPC sollte

aus der gleichen Lösung stammen, während die QCS aus einer anderen Stammlösung hergestellt werden sollte. Die Wiederfindungsrate beider Standards muss innerhalb von $\pm 5\%$ des Erwartungswertes liegen. Die spezifischen Standards wurden mit 0,01 mg/l (Hg), 0,5 mg/l (die meisten Elemente), 5 mg/l (Mg, P, Si) bzw. 50 mg/l (Ca, K, Na) angesetzt. Alle Elemente wurden im Fenster der genannten Abweichung gemessen, wie in Abbildung 2 dargestellt.

Außerdem erfordert das Qualitätsverfahren die kontinuierliche Messung (alle zehn Analysen und am Ende des Durchlaufs) der IPC über den gesamten Zeitraum der Analysensequenz. Die fortlaufenden IPC-Ergebnisse lagen durchweg innerhalb des zulässigen Bereichs von 90–110 % des bekannten Werts, wie in Abbildung 3 dargestellt. Abbildung 4 zeigt das Verhalten des internen Standards Yttrium im axialen und radialen Beobachtungsmodus. Relative Standardabweichungen von weniger als 1,55 % deuten auf eine äußerst stabile Leistung des Analysegeräts während der 14-stündigen Messung hin.

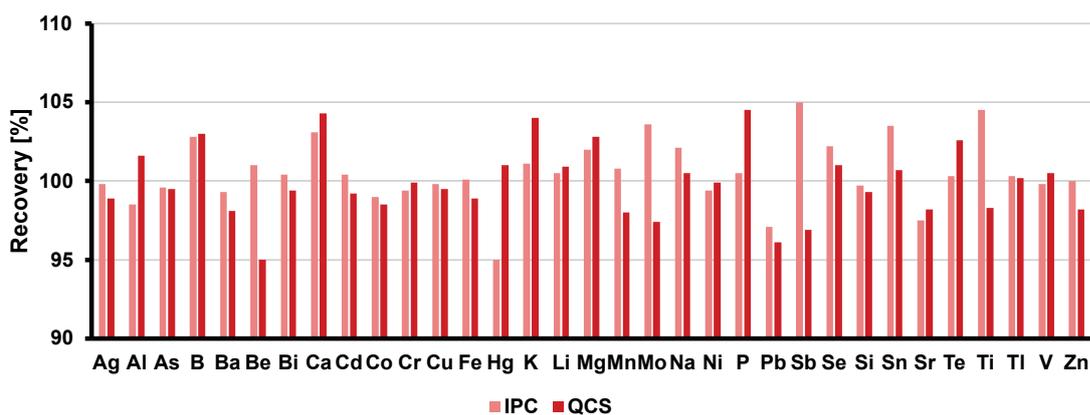


Abbildung 2: Wiederfindungsraten für die IPC (rosa) und QCS (rot)

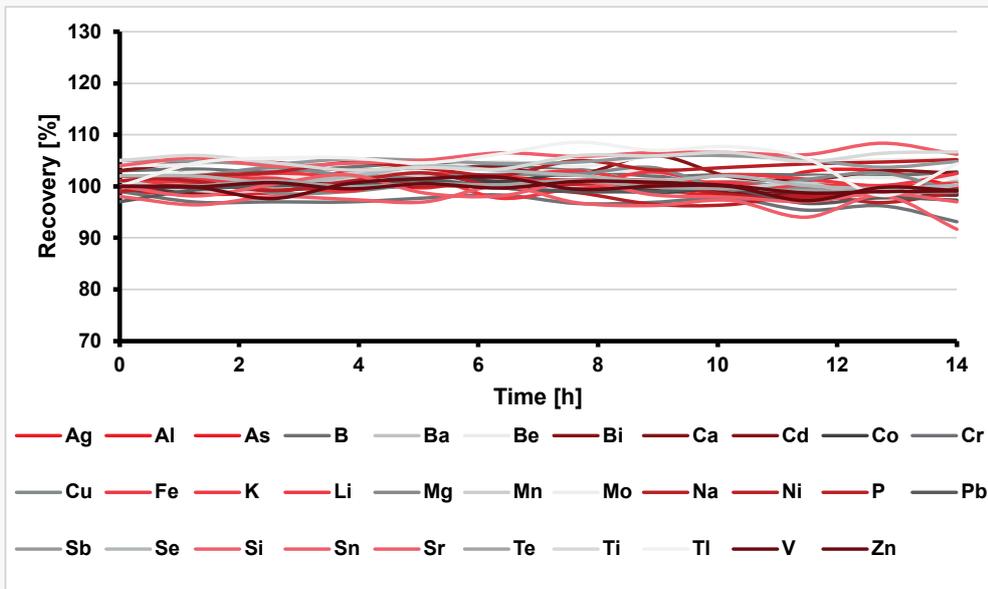


Abbildung 3: Prozentuale Wiederfindungsraten der IPC-Lösungen während einer 14-stündigen Sequenz. Die RSD-Werte lagen für alle Elemente unter 1,65 %.

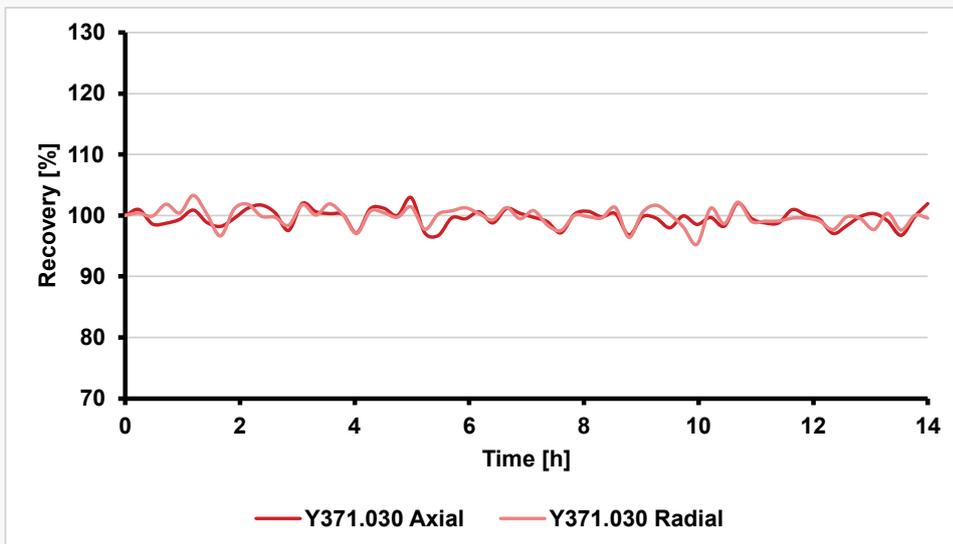


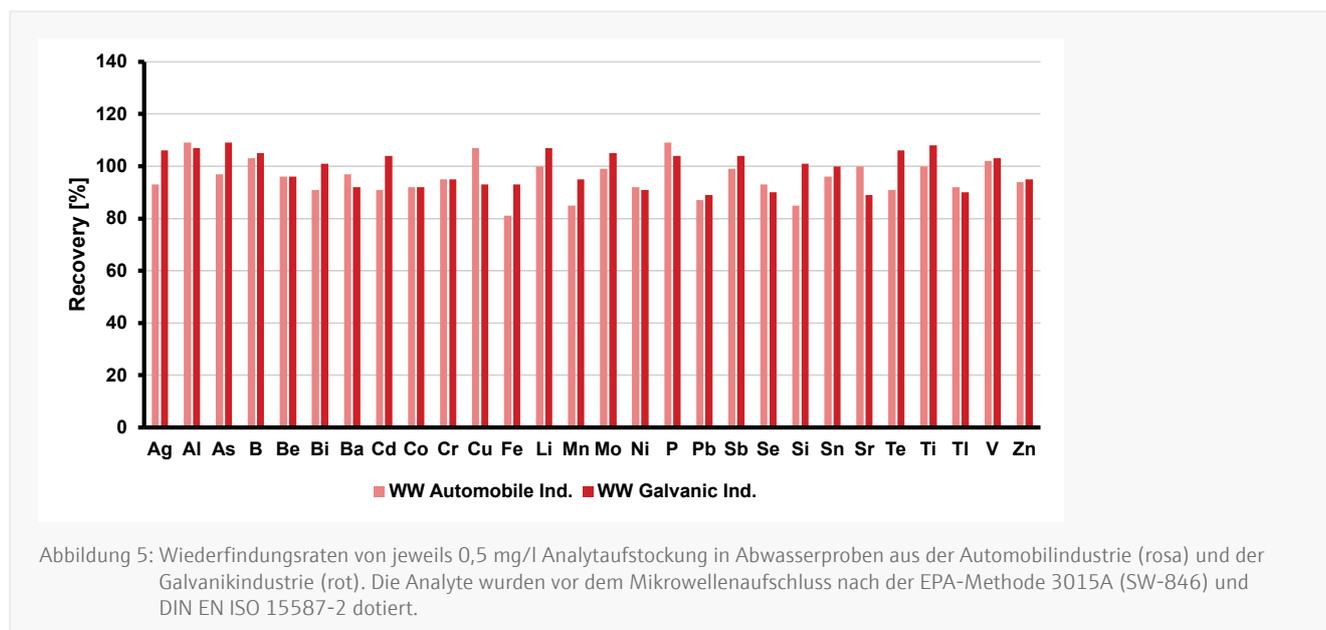
Abbildung 4: Prozentuale Wiederfindungsraten des internen Standards (Yttrium) während einer 14-stündigen Sequenz. Die RSD-Werte lagen für beide Beobachtungsmodi unter 1,55 %.

Prüfung auf spektrale Interferenz

Als Teil des QC-Verfahrens muss regelmäßig eine Lösung zur Überprüfung der spektralen Interferenz (SIC) getestet werden, um die Interelement-Spektralkorrekturroutine zu überprüfen. Bei Geräten, die keine Interelementkorrekturen (IEC) verwenden, können SIC-Lösungen (mit ähnlichen Konzentrationen der Hauptbestandteile in der Probe, z. B. ≥ 10 mg/l) dazu dienen, die Abwesenheit von spektralen Interferenzen an den ausgewählten Analyselinien zu überprüfen. Da das PlasmaQuant 9100 Elite ein hochauflösendes Spektrometer (2 pm @ 200 nm) verwendet, ist die Zugänglichkeit der häufigsten Elementlinien garantiert und macht somit IEC-Korrekturen überflüssig. Dennoch wurde eine SIC-Lösung mit 200 mg/l Al und 300 mg/l Fe analysiert, die bei den ausgewählten Wellenlängen keine signifikanten Interferenzen aufwies.

Bewertung der Wiederfindung von Analyten

Da die chemische und physikalische Beschaffenheit der Probenmatrix die Analytwiederfindung beeinflussen kann, erfordert die Methode 200.7 vor der Probenvorbereitung Aufstockungsexperimente bei mindestens 10 % der Routineproben. Die Wiederfindungsrate der dotierten Analytkonzentration muss innerhalb von ± 30 % des Konzentrationsäquivalents liegen, mit dem die Probe versetzt wurde. Zu diesem Zweck wurden Abwasserproben mit hohem Feststoffgehalt aus der Automobil- und Galvanikindustrie vor der Probenaufbereitung mit 0,5 mg/l der zu untersuchenden Elemente versetzt. Abbildung 5 zeigt die Wiederfindungsraten der zugesetzten Analyten, die alle innerhalb eines Bereichs von ± 20 % lagen. Das verdeutlicht die Anwendbarkeit der Analyseverfahren.



Zusätzlich können zur Validierung einer Methode Referenzmaterialien analysiert werden. In diesem Zusammenhang wurden vier Abwasser-Referenzmaterialien analysiert. Tabelle 6 zeigt die zertifizierten Werte und Wiederfindungsraten für die getesteten Referenzmaterialien. Alle Wiederfindungsraten lagen innerhalb von $\pm 10\%$ des zertifizierten Werts. Außerdem wurde ein Abwasser-Referenzmaterial analysiert, das niedrige Konzentrationen (nahe oder unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte relevanter Trinkwasserverordnungen) von Arsen (As), Quecksilber (Hg) und Selen (Se) enthielt. Die Wiederfindungsraten lagen bei diesen Elementen innerhalb von $\pm 14\%$ des zertifizierten Werts. Das deutet darauf hin, dass die Methode durch Verwenden eines Standard-Probeneintrags-Kits auch für kritische Elemente wie As und Hg anwendbar ist - selbst im niedrigeren Konzentrationsbereich nahe an oder unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte.

Tabelle 6: Messergebnisse für mehrere zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM)

Element	CWW-TM-A		CWW-TM-B		CWW-TM-C		CWW-TM-D	
	Zertifiziert	WFR	Zertifiziert	WFR	Zertifiziert	WFR	Zertifiziert	WFR
	[$\mu\text{g/l}$]	[%]						
Ag	10	97	50	96	150	99	250	98
Al	50	95	200	99	500	99	1000	99
As	10	95	50	97	150	97	250	96
B	50	100	200	101	500	102	1000	102
Ba _{radial}	50	99	200	98	500	99	1000	98
Be	10	95	50	97	150	98	250	98
Cd	10	98	50	97	150	97	250	98
Co	50	97	200	98	500	98	1000	98
Cr	50	98	200	100	500	100	1000	97
Cu	50	98	200	100	500	101	1000	101
Fe	50	98	200	100	500	99	1000	97
Mn	50	99	200	100	500	98	1000	98
Mo	50	97	200	98	500	98	1000	97
Ni	50	97	200	100	500	99	1000	98

Tabelle 6 (Fortsetzung): Messergebnisse für mehrere zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM)

Element	CWW-TM-A		CWW-TM-B		CWW-TM-C		CWW-TM-D	
	Zertifiziert	WFR	Zertifiziert	WFR	Zertifiziert	WFR	Zertifiziert	WFR
	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[%]
Pb	50	99	200	100	500	97	1000	99
Sb	10	90	50	90	150	91	250	90
Se	10	94	50	100	150	100	250	101
Sr _{radial}	50	98	200	101	500	101	1000	99
Tl	10	94	50	100	150	102	250	99
V	50	98	200	101	500	100	1000	100
Zn	50	99	200	98	500	99	1000	99

WFR: Wiederfindungsrate

Tabelle 7: Messergebnisse für zertifiziertes Referenzmaterial WW CA 713

Element	WW CA 713	
	Zertifiziert	Wiederfindungsrate
	[µg/l]	[%]
As	10,8	107
Cd	5,09	93
Cr	20,9	97
Cu	101	106
Fe	445	95
Hg	1,84	105
Mn	95	96
Ni	50,3	96
Pb	49,7	92
Se	4,9	86
Zn	78	100

Externe Qualitätskontrolle – Ringversuch

Ein Ringversuch (RV, oder Laborleistungstest) ist ein Verfahren der externen Qualitätssicherung für verschiedene Messverfahren. Grundsätzlich werden dabei identische Proben in mehreren Labors mit gleichen oder unterschiedlichen Verfahren untersucht. Der Vergleich der Ergebnisse erlaubt Aussagen über die Messfähigkeit im Allgemeinen und über die Messqualität der beteiligten Labore.

Um die Leistungsfähigkeit des PlasmaQuant 9100 und die Anwendbarkeit des Analyseverfahrens nachzuweisen, nahm das Applikationslabor von Analytik Jena an einem nationalen Ringversuch teil. Dieser Versuch umfasste die Analyse von drei Abwasserproben. Die Probenvorbereitung wurde wie im Abschnitt „Proben und Reagenzien“ beschrieben durchgeführt. Der Organisator des RV gab die zugelassenen Analyseverfahren und die entsprechenden Vorschriften zu Probenvorbereitung und Analysegeräten vor.

Tabelle 8: Quantitative Ergebnisse für Ringversuchsproben

Element	Abwasser Probe A			Abwasser Probe B			Abwasser Probe C		
	zugewiesen	gemessen	z-Score ^a	zugewiesen	gemessen	z-Score [*]	zugewiesen	gemessen	z-Score ^a
	µg/l	µg/l		µg/l	µg/l		µg/l	µg/l	
Al	1664,029	1640	-0,2	296,473	298	0,1	1256,799	1258	0,0
As	34,785	34,3	-0,1	86,134	81,4	-0,8	175,277	166,2	-0,9
Cd	2,741	2,69	-0,2	0,824	0,870	0,4	6,011	5,34	-1,4
Cr	385,734	415	1,6	96,992	92,3	-1,0	174,162	173	-0,1
Cu	258,785	257	-0,1	375,709	371	-0,2	86,059	84,8	-0,2
Fe	180,552	190	0,6	362,468	355	-0,7	850,259	841	-0,6
Hg ^b	0,371	0,299	-0,9	1,017	0,852	-0,7	1,522	1,28	-0,7
Ni	397,862	410	0,5	120,354	115	-0,8	199,558	188	-1,0
Pb	54,707	55,8	0,2	131,381	122	-0,7	76,425	71,6	-1,0
Zn	96,561	94,8	-0,2	167,401	156	-0,8	361,720	343	-0,8

^a Die Berechnung des z-Scores erfolgte nach DIN 38402-45:2014-06

^b bestimmt mittels ICP-OES, basiert auf der Reduktion von Quecksilberionen mittels NaBH₄

Die Hg-Konzentration in den RV-Proben wurde mit Hilfe von ICP-OES, basiert auf der Reduktion von Quecksilberionen mittels NaBH₄, bestimmt. Daher wurde das PQ 9100 Elite mit dem Hydrid-System HS PQ Pro ausgestattet (siehe Abbildung 6). Unter Hinzunahme dieses Moduls konnte die einzigartige Empfindlichkeit des HR-Array-ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite weiter verbessert werden und es wurden Nachweisgrenzen von weniger als 10 ng/l für Hg erreicht.

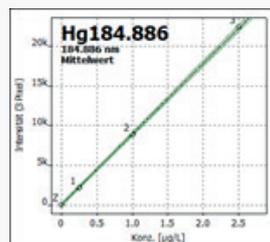


Abbildung 6: Kalibrierfunktion für die analytische Linie von Hg bei 184 nm unter Verwendung von ICP-OES, basiert auf der Reduktion von Quecksilberionen mittels NaBH₄ (links). Rechts sieht man das HS PQ Pro in der Probenkammer des PQ 9100 Elite.

Zusammenfassung

Das vorgestellte Messverfahren beschreibt die Verwendung eines hochauflösenden ICP-OES in einer Standardkonfiguration unter Berücksichtigung der Anforderungen der EPA-Methode 200.7 für ein breites Spektrum von Abwasserproben. Es wurde nachgewiesen, dass das PlasmaQuant 9100 Elite die strengen Qualitätskontrollanforderungen der Methode erfolgreich erfüllt, indem es eine ausgezeichnete Empfindlichkeit, Genauigkeit und Langzeitstabilität bietet. Darüber hinaus wurden die Leistungsfähigkeit und Anwendbarkeit der Analysemethode in einem nationalen Ringversuch erfolgreich bestätigt.

Die größte Herausforderung bei dieser Anwendung umfasst das Quantifizieren von Elementen in einem großen Konzentrationsbereich (niedrige $\mu\text{g/l}$ bis hohe mg/l) in einer einzigen Messreihe. Spurenelemente (z. B. As, Hg) müssen zusammen mit Elementen in hohen Konzentrationen (z.B. Mg, Na, Al, Fe) analysiert werden, was mit der Funktion DualView Plus des PlasmaQuant 9100 Elite erfolgreich möglich ist. Neben den üblichen axialen und radialen Plasmabeobachtungsarten, bietet das Gerät die Modi axial plus und radial plus, die das Signal im jeweiligen Beobachtungsmodus abschwächen können. Die hier beschriebene Methode nutzt die radiale Plasmabeobachtung zur Messung hoher Elementgehalte neben der axialen Optikeinstellung zur Messung von Spurengehalten meist toxischer Elemente in einem einzigen Messdurchlauf. Dadurch wird vermieden, dass weitere Verdünnungsschritte der Proben zur Abdeckung des gesamten Konzentrationsbereichs nötig sind.

Die Methodvalidierung umfasste die Bestimmung der Genauigkeit an zertifiziertem Referenzmaterial (ZRM) und aufgestockten Abwasserproben. Die ermittelten Daten zeigen, dass das PlasmaQuant 9100 Elite geeignet ist, um die Anforderungen an die Messkriterien von Abwasser- und Trinkwasserrichtlinien wie dem Safe Drinking Water Act, der europäischen Trinkwasserrichtlinie oder der deutschen Trinkwasserverordnung zu erfüllen. Viele gängige ICP-OES haben das Problem, dass deren Nachweisstärke nicht ausreicht, um die gesetzlichen Anforderungen für den Nachweis von Spurenelementen zu erfüllen. In dieser Hinsicht bietet das PlasmaQuant 9100 Elite eine herausragende Empfindlichkeit, die auf mehreren technischen Merkmalen beruht. Der Hochfrequenzgenerator liefert ein robustes Plasma, das selbst bei Abwasserproben mit hohem Salzgehalt eine hohe und konstante Signalintensität liefert. Die Hochleistungsspule mit 4 Windungen in Kombination mit der Gegenstrom-Technik (Counter-Gas-Technologie) sorgt für eine verlängerte analytische Zone im axialen Beobachtungsmodus und ermöglicht dadurch deutlich gesteigerte Signalintensitäten der Emissionslinien. Darüber hinaus erübrigt sich durch die spektrale Auflösung von 2 pm @ 200 nm (Abbildung 7) die Verwendung aufwändiger Korrekturalgorithmen wie etwa eine Interelementkorrektur. Dies ermöglicht eine zuverlässige und weitestgehend störungsfreie Quantifizierung von Spurenelementen, da sie den Zugang zu den empfindlichsten Emissionslinien und hochaufgelösten Signalen mit zusätzlicher Empfindlichkeit gestattet.



Abbildung 7: PlasmaQuant 9100 Elite und PlasmaQuant 9100

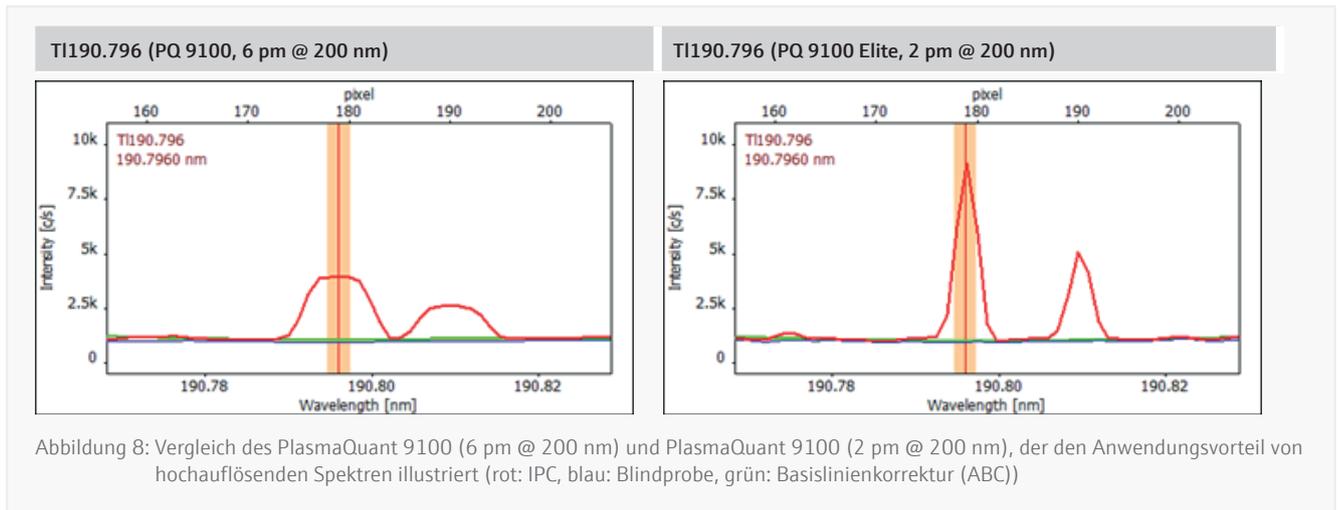


Abbildung 8: Vergleich des PlasmaQuant 9100 (6 pm @ 200 nm) und PlasmaQuant 9100 (2 pm @ 200 nm), der den Anwendungsvorteil von hochauflösenden Spektren illustriert (rot: IPC, blau: Blindprobe, grün: Basislinienkorrektur (ABC))

Der hier vorgeschlagene Messaufbau erfüllt die genannten Anforderungen für die Überwachung der Wasser- und Abwasserqualität. Die Verwendung des PlasmaQuant 9100 Elite ermöglicht Wasserlaboren die Durchführung ihres gesamten Elementanalysen mit nur einem Gerät durch Verwendung eines Standard-Probenintrags-Kits. Das spart Kosten, Laborplatz, Zeit und Arbeit. Die herausragende Leistungsfähigkeit kann durch den Einsatz eines Hydridsystems noch weiter verbessert werden, um die Methoden-Nachweisgrenzen der Hydrid bildenden Elemente in den ng/l-Bereich zu verschieben.

Referenzen

- [1] 40 CFR, Parts 405-471, U.S. Code of Federal Regulations
- [2] EPA Method 200.7, "Determination of Metals and Trace Metals in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Rev. 4.4
- [3] ISO 11885, „Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)“
- [4] EPA Method 3015A (SW-846), "Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts"
- [5] DIN EN ISO 15587-2:2002, Wasserbeschaffenheit - Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser - Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss; Deutsche Fassung

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.