

### Herausforderung

Effiziente Multielement-Analytik in Abfall-Eluaten verschiedenster Matrix-Zusammensetzungen und in Sickerwasser

### Lösung

Das PlasmaQuant MS Q ermöglicht eine robuste, sensitive und akkurate Multielement-Analyse von Halb- und Schwermetallen in Eluaten von Abfällen und mineralischen Reststoffen. Das Gerät ermöglicht so eine schnelle Routineanalytik zur Überprüfung der Zuordnungskriterien.

## Bestimmung von Spurenelementen in Eluaten und Sickerwässern gemäß Deponieverordnung nach DIN EN ISO 17294-2 mittels ICP-MS

### Einleitung

Abfälle, die nicht recycelt oder thermisch verwertet werden können, werden auf Deponien endgelagert. Dabei gibt es eine Klassifizierung der Gefährlichkeit von Abfällen für die Umwelt und den daraus folgenden Vorkehrungen, die für eine Lagerung notwendig sind. Für mineralische Reststoffe und Abfälle der geringsten Deponieklasse, der DK 0, besteht darüber hinaus die Möglichkeit einer stofflichen Verwertung in bodenähnlichen Anwendungen (z.B. Verfüllungen), technischen Bauwerken (z.B. Lärmschutzwällen und Straßendämmen) oder als Deponieersatzbaustoffe. In Deutschland regelt die Deponieverordnung (DepV)<sup>[1]</sup> die Zuordnungswerte für die Deponieklassen und den Verwendungsbereich von Deponieersatzbaustoffen, sowie die Parameter und analytischen Methoden um diese zu bestimmen. Die technischen Regeln für die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen und Abfällen werden in der Mitteilung 20 der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) beschrieben<sup>[2]</sup>. Die LAGA

ist ein Arbeitsgremium der Umweltministerkonferenz, in dem Vertreter aller Bundes- und Landesumweltministerien für einheitliche Regelungen im Bereich des Abfallrechts sorgen sollen.

Für die Einschätzung der Umweltgefährlichkeit von zu deponierenden oder zu verwertenden Abfällen ist insbesondere der Anteil von Schadstoffen relevant, der durch Niederschlag ausgewaschen werden und in die Umwelt bzw. das Grundwasser gelangen kann. Um diesen abschätzen zu können, müssen nach in der DepV genannten Methoden Eluate der Abfälle hergestellt werden, die anschließend auf Schadstoffe wie toxische Halb- und Schwermetalle untersucht werden. Darüber hinaus bestehen Grenzwerte für das tatsächlich anfallende Sickerwasser, deren Überschreitung eine Aufreinigung des Sickerwassers vor der Einleitung in Vorfluter erforderlich macht. Der Umgang mit Deponie-Sickerwasser und die entsprechenden Grenzwerte werden in der Abwasserverordnung (AbwV)<sup>[3]</sup> geregelt.

Aufgrund der unterschiedlichen Abfallarten zeichnen sich Eluate und Sickerwässer durch eine hohe Variabilität der Matrixzusammensetzung aus. Um den immer niedrigeren geforderten Grenzwerten entsprechen zu können, sind daher nachweisstarke und sichere Analysensysteme erforderlich. Die ICP-MS-Technik erfüllt diese Anforderung, indem sie die Möglichkeit zur schnellen, robusten und messgenauen

Multielement-Analytik bietet. Diese Arbeit demonstriert anhand von Eluat- und Sickerwasserproben die robuste und präzise Bestimmung toxischer Halb- und Schwermetalle gemäß DepV und AbwV nach DIN EN ISO 17294-2<sup>[4]</sup> mithilfe des PlasmaQuant MS Q und dessen Eignung zur Routine-Analytik von Eluaten und Sickerwässern.

## Material und Methoden

### Proben und Reagenzien

Bei den Proben handelte es sich um fünf filtrierte (0,45 µm), nach DepV präparierte, Eluatproben und eine ebenfalls über 0,45 µm filtrierte Sickerwasserprobe, die alle bis zur Messung im Kühlschrank gelagert wurden.

Alle Proben wurden 100- und 10-fach verdünnt in 1 % Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>, ultra-pure, destilliert) gemessen, mit Ausnahme der Sickerwasserprobe (100- und 1000-fach). Die Eluatproben A, B und E wurden zusätzlich auch 1000-fach verdünnt, um für einzelne Elemente im Kalibrierbereich zu bleiben.

Zur Validierung der Kalibrierung wurden die Oberflächenwasser-Referenzmaterialien NIST 1640a (10-fach verdünnt, NIST, USA) und NIST 1643f (100-fach verdünnt, NIST, USA) mit 1 % HNO<sub>3</sub> (ultra-pure, destilliert) verdünnt und gemessen. Zur Validierung der Ergebnisse wurden zwei Eluatproben und die Sickerwasserprobe mit

einem Multielementstandard aufgestockt. Zur Stabilisierung von Hg wurde den verdünnten Proben 200 µg/l Au (Certipur®, 1000 mg/l) zugegeben.

Um eine Langzeit-Signal-Drift und Matrix-Effekte zu berücksichtigen, wurden 20 µg/l Sc, Y, In, Tb und Ir (Sc, Tb: TraceCert®, 1000 mg/l; Y: TraceCert®, 10000 mg/l; In, Ir: High-Purity Standards, 1000 mg/l) als interner Standard zur Probenlösung online mittels eines Y-Stücks zugeführt. Für die Probenezufuhr über die Peristaltik-Pumpe wurde ein schwarz/schwarzer PVC-Schlauch (0,76 mm ID) und für den internen Standard ein orange/grüner PVC-Schlauch (0,38 mm ID) verwendet. Für Blindwerte, Spülproben und -lösungen wurde zur Gewährleistung der Analyt-Stabilität 1 % HNO<sub>3</sub> verwendet. Blindwert- und Spülproben wurde außerdem 200 µg/l Au hinzugefügt, um Hg zu stabilisieren. Die Probenvorbereitung und Messung fanden nicht unter Reinraumbedingungen statt.

### Kalibrierung

Tabelle 1: Kalibrierkonzentrationen der einzelnen Elemente

Element	STD1 [µg/l]	STD2 [µg/l]	STD3 [µg/l]	STD4 [µg/l]	STD5 [µg/l]	STD6 [µg/l]	STD7 [µg/l]	STD8 [µg/l]	STD9 [µg/l]	STD10 [µg/l]
As	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	-	-	-
Ba	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50	-
Cd	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	-	-
Cr	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	-	-	-
Cu	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50	-
Mo	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	-	-	-
Ni	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50	100
Pb	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	-
Sb	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	-	-	-
Se	-	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	-
Hg	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
Tl	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	-	-
Zn	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50	-

Die Kalibrierlösungen wurden in 1 % HNO<sub>3</sub> angesetzt. Zur Stabilisierung von Hg wurde außerdem 200 µg/l Au hinzugefügt. Für die Kalibrierung wurden Einzelelementstandards (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Tl: Certipur®, 1000 mg/l; Ba, Cr, Mo, Ni: TraceCert®, 1000 g/l; Sb: TraceCert®, 1000 mg/l; Zn: TraceCert®, 10000 mg/l; Se: High-Purity Standards, 1000 mg/l) verwendet. Die Kalibrierkonzentrationen sind in Tabelle 1 dargestellt.

### Geräteparameter

Für die Analyse wurde das PlasmaQuant MS Q mit einem Autosampler (ASX-560, CETAC) mit Abdeckung und HEPA-Filter, Seaspray Zerstäuber (0,4 ml/min), Scott double-pass Sprühkammer, Fassel-Plasmafackel mit 2,4 mm Injektor sowie mit Ni-Sampler- und Ni-Skimmer-Konus ausgestattet. Für einen höheren Probendurchsatz wurde das ASXpress Plus (CETAC) Schnelleintragungssystem verwendet.

Tabelle 2: Gerätekonfiguration

Parameter	Spezifikation
Zerstäuber	Seaspray (0,4 ml/min)
Sprühkammer	Scott double-pass
Fackel	Fassel-Torch mit 2,4 mm Injektor
Konen	Nickel-Sampler und -Skimmer
iCRC-Gas,-Fluss	H <sub>2</sub> – 80 ml/min; H <sub>2</sub> – 200 ml/min (BOOST); He – 120 ml/min
Probengeber	ASX-560 (CETAC) mit Abdeckung, HEPA-Filter und ASXpress Plus (CETAC) Schnelleintragungssystem

### Methodenparameter

Tabelle 3: Methodenparameter

Parameter	Spezifikation
Plasmagasfluss	9,0 l/min
Hilfsgasfluss	1,20 l/min
Hüllgasfluss	0,00 l/min
Zerstäubergasfluss	0,97 l/min
RF-Leistung	1,35 kW
Fackelabstand	5,0 mm
Pumpgeschwindigkeit	20 rpm
Stabilisierungszeit	25 s (H <sub>2</sub> ); 15 s (H <sub>2</sub> B); 15 s (oG); 20 s (He)*
Sprühkammertemperatur	3 °C
Skimmervorspannung (BOOST)	10 V (H <sub>2</sub> B)
Punkte pro Peak	1 (Peak hopping)
Scans pro Wiederholung	12
Wiederholungen	5
Verweilzeit	200 ms (Hg); 20 ms (alle anderen Isotope)

\* Es können Schaltzeiten zwischen den Messmodi von < 5 s gewählt werden. Zugunsten der bestmöglichen Messpräzision wurden hier jedoch höhere Stabilisierungszeiten verwendet unter Erreichung einer RSD von durchschnittlich < 2 %.

H<sub>2</sub> – Wasserstoffmodus

H<sub>2</sub>B – Wasserstoff-Boost-Modus

oG – ohne Gas

He – Heliummodus

### Messparameter

Für Pb wurde die Summe der drei Hauptisotope ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) gebildet, um mögliche Schwankungen der relativen Häufigkeiten der einzelnen Isotope in den Proben und Standards zu berücksichtigen. Für Hg wurde die Summe der vier Hauptisotope ( $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ) gebildet, um eine höhere Sensitivität zu erreichen. Für die Korrektur durch den internen Standard wurden die Isotope  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{159}\text{Tb}$  und  $^{193}\text{Ir}$  gewählt.

Für die Entfernung matrix- und/oder plasmabasierter polyatomarer Interferenzen wurden Helium als Kollisionsgas und Wasserstoff als Reaktionsgas via der patentierten integrierten Kollisions- und Reaktionszelle (iCRC) von Analytik Jena eingesetzt. Um höchste Empfindlichkeit und niedrigste Nachweisgrenzen für Elemente zu erreichen,

die im Reaktionsgasmodus gemessen werden, wurde die patentierte BOOST-Technologie genutzt. Im BOOST-Modus wird eine positive Spannung am Skimmer-Konus angelegt. Dies ermöglicht es, den Verlust von Empfindlichkeit bei der Nutzung von hohen Reaktionsgasflüssen zu kompensieren. Isotope, deren Messung nicht von polyatomaren Interferenzen beeinträchtigt wird, wurden im ohne-Gas-Modus gemessen. Somit wurden vier Messmodi innerhalb einer Messung angewendet:  $\text{H}_2$ -,  $\text{H}_2$ Boost-, ohne-Gas- und He-Modus.

Zum automatisierten und optimierten Probeneintrag wurde das ASXPress Plus Probeneintragungssystem mit einem ASX-560 Probengeber von CETAC verwendet, wodurch eine Messdauer von ca. 3 Minuten pro Probe ermöglicht wird.

Tabelle 4: Erwartete Interferenzen auf den gewählten Isotopen und entsprechende Messmodi

Isotop	Erwartete polyatomare Interferenz	Verwendeter iCRC-Modus	Korrekturgleichung
$^{52}\text{Cr}$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ , $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	He	
$^{60}\text{Ni}$	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$	He	
$^{65}\text{Cu}$	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$	$\text{H}_2\text{B}$	
$^{66}\text{Zn}$	$^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$	He	
$^{75}\text{As}$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	$\text{H}_2$	
$^{78}\text{Se}$	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}$	$\text{H}_2$	$- 0.03043 * ^{83}\text{Kr}$
$^{95}\text{Mo}$	-	oG	
$^{114}\text{Cd}$	-	oG	$- 0.0268 * ^{118}\text{Sn}$
$^{121}\text{Sb}$	-	oG	
$^{137}\text{Ba}$	-	oG	
$^{199-202}\text{Hg}$	-	oG	
$^{205}\text{Tl}$	-	oG	
$^{206-208}\text{Pb}$	-	oG	

$\text{H}_2$  – Wasserstoffmodus

$\text{H}_2\text{B}$  – Wasserstoff-Boost-Modus

oG – ohne Gas

He – Heliummodus

## Ergebnisse und Diskussion

### Validierung

Die Kalibrierung wurde mit der Messung von zertifizierten Referenzmaterialien (Oberflächenwasser) validiert. Wie auch die Proben wurden diese 10- bzw. 100-fach verdünnt, um den gleichen Messbereich abzudecken. Wie in Tabelle 5 dargestellt, wurden Wiederfindungsraten im Bereich zwischen 90 % und 108 % erreicht, größtenteils lagen die Ergebnisse zwischen 95 % und 106 %.

Tabelle 5: Gemessene und zertifizierte Elementkonzentrationen und Wiederfindungsraten (WF) der verwendeten Oberflächenwasser-Referenzmaterialien (10-fach bzw. 100-fach verdünnt gemessen)

Isotop [Modus]	NIST 1640a (10-fach verdünnt gemessen)			NIST 1643f (100-fach verdünnt gemessen)		
	Konzentration [µg/l]	Referenzwert [µg/l]	WF [%]	Konzentration [µg/l]	Referenzwert [µg/l]	WF [%]
<sup>52</sup> Cr [He]	42,4	40,54 ± 0,30	105	19,6	18,50 ± 0,10	106
<sup>60</sup> Ni [He]	26,6	25,32 ± 0,14	105	61,6	59,8 ± 1,4	103
<sup>65</sup> Cu [H <sub>2</sub> B]	87,3	85,75 ± 0,51	102	19,8	21,66 ± 0,71	91
<sup>66</sup> Zn [He]	51,6	55,64 ± 0,35	93	66,9	74,4 ± 1,7	90
<sup>75</sup> As [H <sub>2</sub> ]	8,04	8,075 ± 0,070	100	54,5	57,42 ± 0,38	95
<sup>78</sup> Se [H <sub>2</sub> ]	20,1	20,13 ± 0,17	100	12,6	11,700 ± 0,081	108
<sup>95</sup> Mo [oG]	45,4	45,60 ± 0,61	100	112	115,3 ± 1,7	97
<sup>114</sup> Cd [oG]	3,95	3,992 ± 0,074	99	5,80	5,89 ± 0,13	98
<sup>121</sup> Sb [oG]	5,22	5,105 ± 0,046	102	58,8	55,45 ± 0,40	106
<sup>137</sup> Ba [oG]	160	151,80 ± 0,83	106	494	518,2 ± 7,3	104
<sup>199-202</sup> Hg [oG]	-	n. s.	-	-	n. s.	-
<sup>205</sup> Tl [oG]	1,72	1,619 ± 0,016	106	7,06	6,892 ± 0,035	102
<sup>206-208</sup> Pb [oG]	12,4	12,101 ± 0,050	102	18,1	18,488 ± 0,084	98

H<sub>2</sub> – Wasserstoffmodus

He – Heliummodus

H<sub>2</sub>B – Wasserstoff-Boost-Modus

n. s. – nicht spezifiziert

oG – ohne Gas

### Elementkonzentrationen

Die ermittelten Konzentrationen der Analyten in den Eluatproben sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Elementkonzentrationen in Eluatproben

Isotop [Modus]	Konzentration Eluatprobe A [µg/l]	Konzentration Eluatprobe B [µg/l]	Konzentration Eluatprobe C [µg/l]	Konzentration Eluatprobe D [µg/l]	Konzentration Eluatprobe E [µg/l]
<sup>52</sup> Cr [He]	0,49	0,57	49,5	1,44	13,9
<sup>60</sup> Ni [He]	3632	6937	8,88	0,89	16,5
<sup>65</sup> Cu [H <sub>2</sub> B]	11,3	4,93	127	3,29	722
<sup>66</sup> Zn [He]	148	201	< 1,1	2,83	377
<sup>75</sup> As [H <sub>2</sub> ]	2,67	2,74	0,65	8,83	< 0,57

Tabelle 6 (Fortführung): Elementkonzentrationen in Eluatproben

Isotop [Modus]	Konzentration Eluatprobe A [ $\mu\text{g/l}$ ]	Konzentration Eluatprobe B [ $\mu\text{g/l}$ ]	Konzentration Eluatprobe C [ $\mu\text{g/l}$ ]	Konzentration Eluatprobe D [ $\mu\text{g/l}$ ]	Konzentration Eluatprobe E [ $\mu\text{g/l}$ ]
$^{78}\text{Se}$ [ $\text{H}_2$ ]	< 0,47	< 0,47	1,44	0,51	1,20
$^{95}\text{Mo}$ [oG]	7,43	13,9	22,5	3,51	174
$^{114}\text{Cd}$ [oG]	0,69	0,27	0,027	0,014	0,20
$^{121}\text{Sb}$ [oG]	5,04	5,56	2,42	2,87	1,58
$^{137}\text{Ba}$ [oG]	46,0	23,2	44,6	10,2	968
$^{199-202}\text{Hg}$ [oG]	0,032	0,023	0,015	0,010	0,013
$^{205}\text{Tl}$ [oG]	0,044	< 0,030	1,67	0,080	0,29
$^{206-208}\text{Pb}$ [oG]	1,09	0,37	0,034	1,68	3507

 $\text{H}_2$  – Wasserstoffmodus

oG – ohne Gas

 $\text{H}_2\text{B}$  – Wasserstoff-Boost-Modus

He – Heliummodus

Beispielhaft wurden zwei der Eluatproben mit einem Multielementstandard addiert und die Wiederfindungsrate der addierten Konzentrationen überprüft. Wie in Tabelle 7 dargestellt, wurden Wiederfindungsraten zwischen 91 % und 118 % erreicht, was die Validität der Ergebnisse unterstreicht.

Tabelle 7: Wiederfindungsraten (WF) addierter Elementkonzentrationen in zwei ausgewählten Eluatproben

Isotop [Modus]	Eluatprobe A			Eluatprobe B		
	Ursprüngliche Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	Addierte Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	WF [%]	Ursprüngliche Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	Addierte Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	WF [%]
$^{52}\text{Cr}$ [He]	0,49	3	108	0,57	2	103
$^{60}\text{Ni}$ [He]	3632	5000	107	6937	5000	103
$^{65}\text{Cu}$ [ $\text{H}_2\text{B}$ ]	11,3	10	118	4,93	2	108
$^{66}\text{Zn}$ [He]	148	75	102	201	75	108
$^{75}\text{As}$ [ $\text{H}_2$ ]	2,67	3	97	2,74	2	117
$^{78}\text{Se}$ [ $\text{H}_2$ ]	< 0,47	2	100	< 0,47	2	102
$^{95}\text{Mo}$ [oG]	7,43	3	96	13,9	2	104
$^{114}\text{Cd}$ [oG]	0,69	0,75	110	0,27	0,7	98
$^{121}\text{Sb}$ [oG]	5,04	7,5	94	5,56	7	92
$^{137}\text{Ba}$ [oG]	46,0	75	91	23,2	70	94
$^{199-202}\text{Hg}$ [oG]	0,044	0,15	93	< 0,030	0,15	100
$^{205}\text{Tl}$ [oG]	0,032	0,03	104	0,023	0,02	103
$^{206-208}\text{Pb}$ [oG]	1,09	7,5	99	0,37	0,2	99

 $\text{H}_2$  – Wasserstoffmodus

oG – ohne Gas

 $\text{H}_2\text{B}$  – Wasserstoff-Boost-Modus

He – Heliummodus

Die Elementkonzentrationen in der Sickerwasserprobe sind in Tabelle 8 dargestellt. Diese Probe wurde ebenfalls mit einem Multielementstandard addiert. Die Wiederfindungsraten lagen dabei zwischen 85 % und 117 %.

Tabelle 8: Elementkonzentrationen und Wiederfindungsraten (WF) addierter Elementkonzentrationen in der Sickerwasserprobe

Isotop [Modus]	Sickerwasserprobe		
	Ursprüngliche Konzentration [µg/l]	Addierte Konzentration [µg/l]	WF [%]
<sup>52</sup> Cr [He]	232	200	107
<sup>60</sup> Ni [He]	929	750	101
<sup>65</sup> Cu [H <sub>2</sub> B]	790	750	117
<sup>66</sup> Zn [He]	1081	750	103
<sup>75</sup> As [H <sub>2</sub> ]	42,6	10	101
<sup>78</sup> Se [H <sub>2</sub> ]	< 4,7	20	101
<sup>95</sup> Mo [oG]	217	200	92
<sup>114</sup> Cd [oG]	2,92	2	107
<sup>121</sup> Sb [oG]	19,1	20	99
<sup>137</sup> Ba [oG]	1008	200	98
<sup>199-202</sup> Hg [oG]	1,51	1,5	107
<sup>205</sup> Tl [oG]	0,20	0,1	90
<sup>206-208</sup> Pb [oG]	10,4	20	85

H<sub>2</sub> – Wasserstoffmodus

oG – ohne Gas

H<sub>2</sub>B – Wasserstoff-Boost-Modus

He – Heliummodus

### Nachweisstärke

Die instrumentellen Nachweis- (iNWG) und Bestimmungsgrenzen (iBG) der Kalibrierung wurden mittels Leerwertmethode nach DIN 32645<sup>[5]</sup> bestimmt und sind in Tabelle 9 dargestellt. Die methodischen Nachweis- (mNWG) und Bestimmungsgrenzen (mBG) wurden unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors errechnet.

Tabelle 9: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN EN 32645 im Vergleich mit Zuordnungswerten für Eluate bzw. Grenzwerten für Abwasser und Sickerwasser

Isotop [Modus]	iNWG [µg/l]	iBG [µg/l]	10-fach verdünnt		100-fach verdünnt		Niedrigster Zuordnungswert <sup>1</sup> [µg/l]	Grenzwert Abwasser <sup>2</sup> [µg/l]
			mNWG [µg/l]	mBG [µg/l]	mNWG [µg/l]	mBG [µg/l]		
<sup>52</sup> Cr [He]	0,0082	0,0273	0,082	0,273	0,82	2,73	15 (LAGA Z 0)	500
<sup>60</sup> Ni [He]	0,0019	0,0063	0,019	0,063	0,19	0,63	40 (LAGA Z 0)	1000
<sup>65</sup> Cu [H <sub>2</sub> B]	0,0103	0,0343	0,103	0,343	1,03	3,43	50 (LAGA Z 0)	500
<sup>66</sup> Zn [He]	0,0334	0,1112	0,334	1,112	3,34	11,12	100 (LAGA Z 0)	2000
<sup>75</sup> As [H <sub>2</sub> ]	0,0017	0,0058	0,017	0,058	0,17	0,58	10 (LAGA Z 0)	100
<sup>78</sup> Se [H <sub>2</sub> ]	0,0141	0,0468	0,141	0,468	1,41	4,68	10 (DepV DK 0)	-
<sup>95</sup> Mo [oG]	0,0003	0,0010	0,003	0,010	0,03	0,10	50 (DepV DK 0)	-

Tabelle 9 (Fortführung): Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN EN 32645 im Vergleich mit Zuordnungswerten für Eluate bzw. Grenzwerten für Abwasser und Sickerwasser

Isotop [Modus]	iNWG [µg/l]	iBG [µg/l]	10-fach verdünnt		100-fach verdünnt		Niedrigster Zuordnungswert <sup>1</sup> [µg/l]	Grenzwert Abwasser <sup>2</sup> [µg/l]
			mNWG [µg/l]	mBG [µg/l]	mNWG [µg/l]	mBG [µg/l]		
<sup>114</sup> Cd [oG]	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	2 (LAGA Z 0)	100
<sup>121</sup> Sb [oG]	0,0002	0,0007	0,002	0,007	0,02	0,07	6 (DepV DK 0)	-
<sup>137</sup> Ba [oG]	0,0012	0,0039	0,012	0,039	0,12	0,39	2000 (DepV DK 0)	-
<sup>199-202</sup> Hg [oG]	0,0009	0,0030	0,009	0,030	0,09	0,30	0,2 (LAGA Z 0)	50
<sup>205</sup> Tl [oG]	0,0001	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	1 (LAGA Z 0)	-
<sup>206-208</sup> Pb [oG]	0,0005	0,0017	0,005	0,017	0,05	0,17	20 (LAGA Z 0)	500

<sup>1</sup> Nach DepV, Anhang 3<sup>[6]</sup> (DK – Deponieklasse) bzw. LAGA Mitteilung 20<sup>[2]</sup> (Z – Zuordnungswert)

<sup>2</sup> Nach AbwV, Anhang 51<sup>[7]</sup>

H<sub>2</sub> – Wasserstoffmodus

H<sub>2</sub>B – Wasserstoff-Boost-Modus

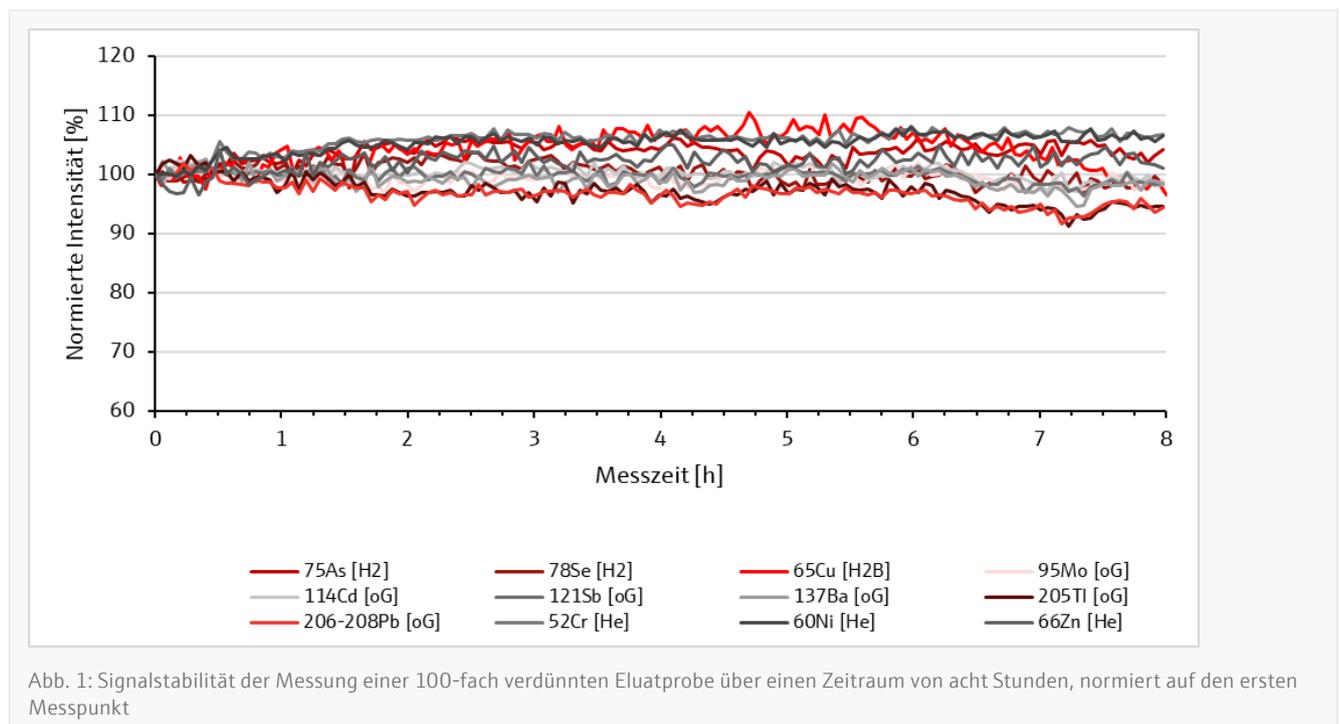
oG – ohne Gas

He – Heliummodus

Alle methodischen Bestimmungsgrenzen liegen um mindestens den Faktor 5 unterhalb der in DepV, Anhang 3<sup>[6]</sup> und der LAGA Mitteilung 20<sup>[2]</sup> aufgeführten Zuordnungswerte bzw. der Grenzwerte für Sickerwasser nach AbwV, Anhang 51<sup>[7]</sup>. Dies gilt für Se und Hg allerdings nur bei 10-fach verdünnten Eluatproben, alle anderen Elemente, sowie Hg in Sickerwasser können auch in 100-fach verdünnten Proben bestimmt werden.

### Langzeitstabilität

Die Eluatprobe A wurde 100-fach in 1 % HNO<sub>3</sub> verdünnt und mit 5 µg/l jedes Analyten dotiert. Zur Überprüfung der Langzeitstabilität des Systems wurde die verdünnte Probe über einen Zeitraum von acht Stunden wiederholt gemessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 1 dargestellt, die Intensitäten der Analyten wurden jeweils auf den ersten Messpunkt normiert. Die gezeigte Signalstabilität über die gesamte Messzeit von acht Stunden und die relative Standardabweichung der Einzelsignale von 1,1 % bis 2,8 % bestätigen die gute Präzision und Robustheit des PlasmaQuant MS.



## Zusammenfassung

Die ICP-MS ermöglicht eine präzise, nachweisstarke und kosteneffiziente Routine-Analytik von Eluaten und Sickerwasser. Für Umweltlabore ist dies die geeignete Methode für Routine-Analysen zur Untersuchung des eluierbaren Anteils der Elementgehalte von Abfällen und Deponieersatzbaustoffen gemäß DepV und DIN EN ISO 17294-2. Das PlasmaQuant MS Q beinhaltet verschiedene patentierte Technologien (Eco Plasma, ReflexION-Ionenspiegel, iCRC, Vor-Quadrupol, volldigitaler Detektor), durch welche sich einige Vorteile für die Analyse von Abfall-Eluaten und Sickerwasser ergeben:

Die hohe Nachweisstärke ermöglicht das Erreichen niedrigster Nachweisgrenzen über den gesamten Massenbereich für die zuverlässige Bewertung der niedrigsten geforderten Zuordnungswerte. Der Vorteil dieser hohen Sensitivität besteht darin, dass eine matrixangepasste Kalibrierung zur Vermeidung von Matrixeffekten einfach durch Probenverdünnung ersetzt werden kann. Dies trägt zu einer hohen Flexibilität und Zeitersparnis bei, da unterschiedliche Matrices im selben Durchlauf ohne Notwendigkeit einer separaten Matrix-Anpassung analysiert werden können.

Die exzellente Plasma-Robustheit ermöglicht langzeitstabile Routine-Messungen mit gleichzeitig niedrigsten Betriebskosten durch einen Ar-Verbrauch von insgesamt

nur 11,17 l/min (9,5 l/min Plasmagas, 1,2 l/min Hilfsgas, 0,97 l/min Zerstäubergas).

Die iCRC (integrated Collision Reaction Cell) kombiniert Kollisions- und Reaktions-Modus innerhalb eines Messdurchlaufs für die Entfernung polyatomarer Interferenzen zur akkuraten Quantifizierung.



Abb. 2: PlasmaQuant MS Q

### Referenzen

- [1] Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – DepV)
- [2] Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen – Technische Regeln, 5. Auflage, November 2003
- [3] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV)
- [4] DIN EN ISO 17294-2:2017-01, Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen.
- [5] DIN 32645:2008-11, Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- [6] Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – DepV), Anhang 3 Zulässigkeits- und Zuordnungskriterien
- [7] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV), Anhang 51 Oberirdische Ablagerung von Abfällen

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.