

Herausforderung

U.S.-EPA-konforme Analyse von Spurenmetallen in Hochmatrixproben mit einem weiten Konzentrationsbereich des Elementgehalts.

Lösung

Die PlasmaQuant MS-Serie mit hoher Empfindlichkeit, höchster Präzision und 11 Größenordnungen für den Nachweis liefert gute Ergebnisse für Spurenmetalle im Abwasser.

Abwasseranalyse nach US EPA 200.8 mittels ICP-MS

Einführung

Wasser ist eines der am meisten kontrollierten Medien und essentiell für alles bestehende Leben. Gewässer wie Seen, Flüsse, Meere und Feuchtgebiete sind nicht nur Quelle menschlichen Lebens. Sie dienen auch als Lebensgrundlage für Pflanzen, Tiere und Insekten und müssen geschützt und erhalten werden. Aufgrund der weltweit zunehmenden Wasserknappheit, ist es dringend erforderlich, unseren Umgang mit Wasser zu überdenken und zu ändern. Um weltweit eine hohe Wasserqualität zu gewährleisten, geben staatliche Behörden wie die United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) oder das Europäische Komitee für Normung (CEN) Methoden zur Wasserüberwachung heraus und überarbeiten diese regelmäßig. Die Umsetzung erfolgt in Laboren, die für eine standardkonforme Wasseranalyse zertifiziert sind. Die Analyse von Spurenmetallen in Wasser ist eine der am häufigsten verwendeten Anwendungen. Zur Messung der Elementzusammensetzung von Abwässern können verschiedene Verfahren eingesetzt werden, darunter die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), die optische

Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Je nach Anzahl der Elemente und Proben müssen die Labore geeignete Techniken auswählen und die Analysemethoden validieren, um die festgelegten Bestimmungsgrenzen (BG) zu erreichen und flexibel auf neue Vorschriften oder veränderte Anforderungen zu reagieren.

Bisher ist die ICP-OES die gebräuchlichste Methode der Elementanalyse für Abwasser. Aber auch die ICP-MS-Technik bietet Möglichkeiten einer hochpräzisen Spurendetektion und wird für zahlreiche Wasserproben mit bis zu 3,5 % Trockenrückstand (TDS, total dissolved solids) eingesetzt. In dieser Applikationsschrift wird der komplette Analyseprozess einschließlich der Schritte des Qualitätsprogramms nach der U.S.-EPA-Methode 200.8^[1], Probenvorbereitung durch Mikrowellen-Druckaufschluss, Probenvorbereitung, Methodvalidierung und der Ergebnisse am Beispiel von realen Abwasserproben demonstriert. Neben EPA-Methode 200.8 geben auch andere Bestimmungen wie

die DIN EN ISO 17294^[2] vergleichbare Vorgaben und Empfehlungen für die Analyse von Wasser. Daher sind die beschriebene Methode und die Daten auch für Regionen außerhalb der EPA-regulierten Länder übertragbar.

Materialien und Methoden

Probenvorbereitung

Die Laborgeräte wurden mit deionisiertem Wasser aus einem PURELAB-System gewaschen (18,2 MΩ cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England). Alle Einzel- und Multielement-Arbeitsstandards wurden mittels serieller Volumen/Volumen-Verdünnung in Polypropylenröhrchen aus den Stammlösungen (Merck, Sigma-Aldrich, CPASchem, Inorganic Ventures) unter Verwendung von 1 Vol.-% ultrareiner, d. h. subboiled Salpetersäure (HNO₃) hergestellt. Alle Proben (sofern nicht bereits stabilisiert) und Blindlösungen wurden mit HNO₃ angesäuert, um eine endgültige Säurekonzentration von 1 Vol.% zu erhalten. Diese Studie umfasst drei Abwasserproben, die Teil eines nationalen deutschen Ringversuchs (RV) waren. Für die Methodvalidierung wurden verschiedene Referenzmaterialien verwendet, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Ringversuche (RV) (oder Laborleistungstests) erfolgen üblicherweise regelmäßig, damit die Labore die Möglichkeit zur externen Validierung und Zertifizierung haben. Die beschriebene Analyse fand im Rahmen des „59. Länderübergreifenden Ringversuchs – Elemente in Abwasser – 03/2021“ statt, der von der Staatlichen Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen (BfUL), Deutschland, organisiert wurde.

Die Probenvorbereitung für die RV-Proben erfolgte nach der EPA-Methode 3015A (SW-846)^[3] und DIN EN ISO 15587-2^[4], die einen mikrowellenunterstützten Säureaufschluss erfordern. Ein Aliquot der Probe (25,0 ± 0,1 ml) wurde vorgelegt und mit dem entsprechenden Volumen HNO₃ (subboiled) in einem Aufschlussgefäß (PM60) aufgefüllt. Das Gemisch wurde bei geöffnetem Deckel 15 Minuten ruhen gelassen und anschließend im Mikrowellenaufschluss-System speedwave XPERT mit einem entsprechenden Temperaturprogramm aufgeschlossen (20 min, 200 °C). Nach dem Abkühlen wurde die aufgeschlossene Lösung in graduierte Probengefäße überführt und mit Reinstwasser auf 50 ml aufgefüllt. Für die Analyse mittels ICP-MS wurden alle Proben 1:10 verdünnt. Um langfristige Signaldrifts und Matrixeffekte zu korrigieren, wurden 10 µg/l ⁸⁹Y, ¹⁰³Rh, ¹⁸⁵Re und ¹⁹³Ir als interne Standards online über ein Y-Stück zugegeben. Für die Probenzufuhr über die Schlauchpumpe wurden schwarz/schwarze Schläuche (PVC, 0,030 mm ID) und orange/grüne Schläuche (PVC, 0,015 mm ID) für die interne Standardlösung verwendet. Für die direkte Analyse von Quecksilber wurde von jeder RV-Probe ein Aliquot entnommen und durch Zugabe von 200 µg/l Gold (Au) (Merck, 1 g/l) stabilisiert.

Tabelle 1: Liste der zu analysierenden Proben und Referenzmaterialien

Probe	Lieferant
NIST 1643f – zertifiziert	National Institute of Standards and Technology
NIST 1640a - zertifiziert	National Institute of Standards and Technology
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

Kalibrierung

Alle Kalibrierlösungen wurden in einer 1%igen HNO₃-Lösung unter Verwendung von Multielementstandards (TraceCERT® Periodic Table Mix 1 für ICP, 10 mg/l, 4-Element-Standard Sb, Mo, Sn, Ti, Bruker Daltonics, 100 mg/l) und ein Einzelelementstandard (Hg: CPAChem, 1000 mg/l) hergestellt. Die Kalibrierungswerte für jedes Element wurden basierend auf den erwarteten Konzentrationsbereichen gewählt (Tabelle 2).

Geräteeinstellungen

Alle Messungen wurden an einem PlasmaQuant MS Q und einem CETAC ASX 560 Autosampler mit Abdeckung und HEPA Filter gemessen. Das Standard Probenzufuhr-Kit mit MicroMist™-Zerstäuber (0,4 ml/min), Scott-Sprühkammer, Plasmafackel mit 2,4-mm-Injektor, Nickel-Sampler und Skimmer-Konen wurde verwendet. Probenvorbereitung und Messungen wurden unter normalen Laborbedingungen und nicht unter Reinraumbedingungen durchgeführt.

Tabelle 2: Konzentration der Kalibrierstandards

Standard	Konzentration [µg/l]	
	Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, Th, U, V, Zn, Mo, Sb, Sn	Hg
Blindwert	0	0
Standard 1	0,1	0,01
Standard 2	0,5	0,5
Standard 3	1,0	2
Standard 4	10	-
Standard 5	20	-
Standard 6	50	-
Standard 7	100	-

Tabelle 3: Gerätekonfiguration und -einstellungen – PlasmaQuant MS Q

Parameter	Spezifikation
Zerstäuber	MicroMist™ (0,4 ml/min)
Zerstäuberkammer	Peltier-gekühlte Scott-Kammer aus Quarzglas
Fackel	Fassel-Fackel mit 2,4-mm-Injektor
Probennahmetiefe	5,0 mm
Konen	Nickel-Sampler und Skimmer-Konus
iCRC-Gase - Durchfluss	H ₂ – 80 ml/min; He – 120 ml/min
Autosampler	ASX-560 (CETAC), Abdeckung mit HEPA-Filter
Pumpenschläuche	PVC (schwarz/schwarz)
Schläuche für internen Standard	PVC (grün/orange)
Pumpgeschwindigkeit	23 U/min
Plasmagasfluss	9,0 l/min
Hüllgasfluss	0,0 l/min
Zerstäubergasfluss	1,00 l/min
RF-Leistung	1,35 kW
Hilfsgasfluss	1,2 l/min
Stabilisierungszeit (eingestellte Bedingung)	20 s (H ₂), 12 s (oG), 15 s (He)*
Sprühkammertemperatur	3 °C

* Kürzere Stabilisierungszeiten können erreicht werden, jedoch wurden in dieser Applikationsschrift längere Zeiten für bessere RSD-Werte verwendet

Tabelle 4: Elemente der EPA 200.8

Element	Isotop [m/z]	Gas-Modus	Element-Korrekturgleichung*
As	75	Wasserstoff	- 3,127 * (Se77 - 0,815 * Se82)
Se	78	Wasserstoff	- 0,03043 * Kr83
Be	9	kein Gas	
Mo	98	kein Gas	- 0,1111 * Ru101
Ag	107	kein Gas	
Cd	114**	kein Gas	- 0,0268 * Sn118 - 1,6285 * Pd108
Sn	118	kein Gas	
Sb	123	kein Gas	- 0,1286 * Te125
Ba	137	kein Gas	- 0,0009008 * La139 - 0,003394 * Ce140
Hg	202	kein Gas	
Tl	205	kein Gas	
Pb	206, 207, 208	kein Gas	206+207+208
Th	232	kein Gas	
U	238	kein Gas	
Al	27	Helium	
V	51	Helium	- 3.1081 * Cl37O16 + 0.3524 * Cr52
Cr	52	Helium	
Mn	55	Helium	
Co	59	Helium	
Ni	60	Helium	
Cu	63	Helium	

* EPA 200.8 empfiehlt mathematische Korrekturgleichungen [1, 4]. Für Trinkwasser ist dies obligatorisch, für andere Wasserarten wie Abwasser kann eine Interferenzkorrektur mit Kollisions-/Reaktionssystemen in Betracht gezogen werden, wenn die korrekte Verwendung nachgewiesen werden kann.

** EPA 200.8 empfiehlt m/z 111, jedoch wurde in dieser Arbeit m/z 114 aufgrund der höheren Häufigkeit bevorzugt.

Ergebnisse und Diskussion

Qualitätskontrolle

Die EPA-Methode 200.8^[1] erfordert ein formelles Qualitätskontroll (QC)-Programm. Das Mindestprogramm erfordert einen ersten Nachweis der Fähigkeit des Labors und die regelmäßige Analyse von Laborblindproben, angereicherten Blindproben und anderen Laborlösungen zur kontinuierlichen Überprüfung der Leistung.

Der erste Nachweis der Fähigkeit des Labors erfordert die Bestimmung von Nachweisgrenzen (MDLs) und des linearen dynamischen Bereichs (LDR), Überprüfung von Blindlösungen sowie Überprüfungen der Geräteleistung (IPC). Außerdem müssen die Genauigkeit und die langfristige Stabilität der Methode getestet werden.

Linearer Kalibrierbereich und Nachweisgrenzen

Gemäß Teil 9.2.2 der EPA-Methode 200.8^[1] ist der LDR definiert als die obere Grenze, die innerhalb von 10 % des tatsächlichen Wertes liegt, der anhand der für die Analyse verwendeten Kalibrierkurve bestimmt wird. Die MDLs sollten aus sieben Messungen einer angereicherten Blindlösung bestimmt werden, mit einer Konzentration, die der Zwei- bis Fünffachen Nachweisgrenze des Geräts entspricht. Die sich daraus ergebende Standardabweichung der sieben Messungen wird dann mit dem Faktor 3,14 (bei einem Konfidenzniveau von 99 %) multipliziert und ergibt die MDL. Die methodenspezifischen LDRs und MDLs sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: LDR und MDL nach EPA 200.8^[1]

Element	Isotop	Gas-Modus	MDL	LDR
	[m/z]		[µg/l]	[µg/l]
As	75	Wasserstoff	0,0150	150*
Se	78	Wasserstoff	0,0252	150*
Be	9	kein Gas	0,00147	150*
Mo	98	kein Gas	0,000592	150*
Ag	107	kein Gas	0,00193	150*
Cd	114	kein Gas	0,000366	150*
Sn	118	kein Gas	0,000726	150*
Sb	123	kein Gas	0,00219	150*
Ba	137	kein Gas	0,00126	150*
Hg	202	kein Gas	0,0132	5*
Tl	205	kein Gas	0,000220	150*
Pb	206, 207, 208	kein Gas	0,000440	150*
Th	232	kein Gas	0,000567	150*
U	238	kein Gas	0,000229	150*
Al	27	Helium	0,295	150*
V	51	Helium	0,0239	150*
Cr	52	Helium	0,00913	150*
Mn	55	Helium	0,00441	150*
Co	59	Helium	0,00199	150*
Ni	60	Helium	0,00600	150*
Cu	63	Helium	0,0115	150*
Zn	66	Helium	0,0496	150*

* Obere Testgrenze nach gewählter Kalibrierung; noch höhere Konzentrationen sind möglich, wenn das 90%-Wiederfindungskriterium erfüllt ist; dies ist jedoch nicht empfohlen, um Detektorschäden und Kreuzkontamination zu vermeiden

Laborreagenzienblindprobe (LRB) und angereicherte Laborblindprobe (LFB)

Im Rahmen der Methode 200.8^[1] müssen verschiedene Blindlösungen gemessen werden, z. B. die Laborreagenzienblindprobe (laboratory reagent blank, LRB), die auf die gleiche Weise wie die Proben verarbeitet wird und alle Reagenzien in den gleichen Volumina enthält. Solche Reagenzienblindwerte sollten im Messablauf nach spätestens 20 Probemessungen durchgeführt werden, um mögliche Kontaminationen durch die Laborumgebung auszuschließen. Der Wert sollte nicht mehr als 10% von der bestimmten Analytkonzentration abweichen bzw. weniger als das 2,2-Fache der MDL betragen.

Ein weiterer Blindwert ist die angereicherte Laborblindprobe (LFB), die durch Dotieren eines Aliquots der Laborreagenzienblindprobe hergestellt und durch die gesamte Probenvorbereitung mitgeführt wird. Die Genauigkeit, berechnet als prozentuale Wiederfindung [%], muss innerhalb einer Kontrollgrenze von ± 15 % liegen. Tabelle 6 zeigt die LFB, die mit zwei Konzentrationen ausgewählter Elemente mit einer anderen Multielement-Standardlösung als der Kalibrierlösung dotiert wurde. Die LFB wurde vor dem Mikrowellenaufschluss hergestellt und wurde während des gesamten Verfahrens mitgeführt, von der Probenvorbereitung bis zur abschließenden Messung.^[1, Abschnitt 9.3.2]

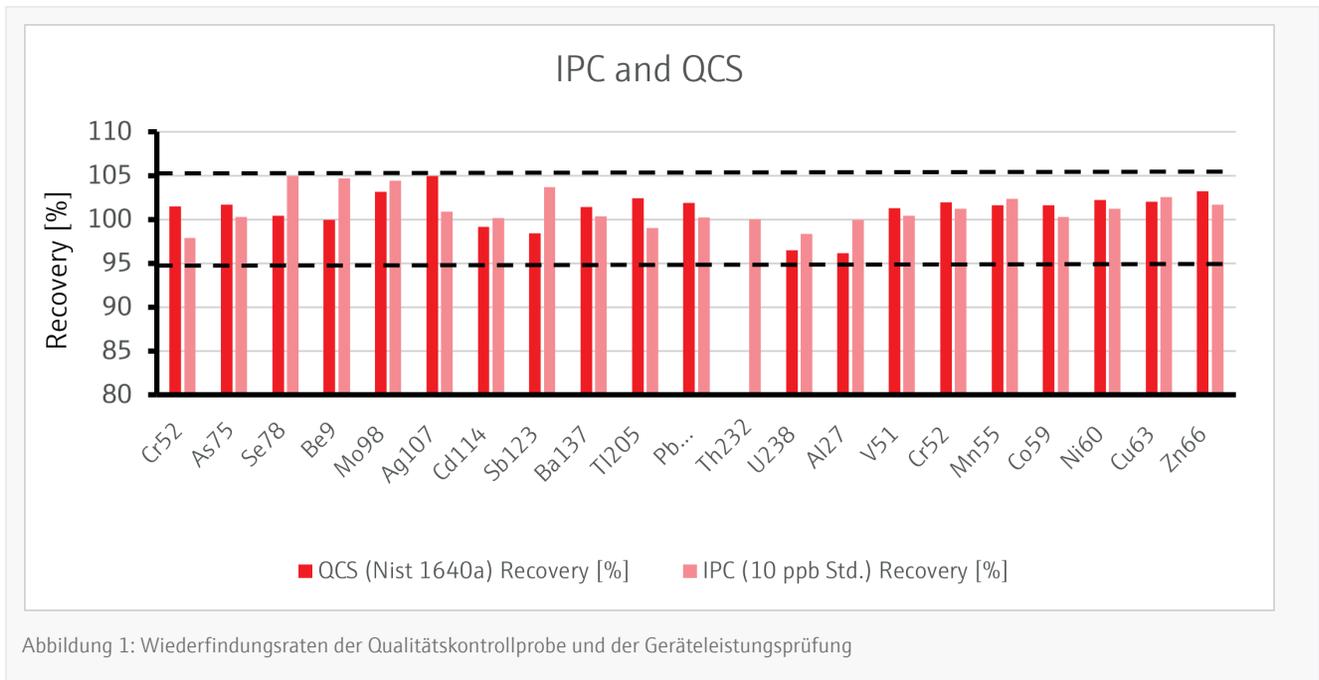
Tabelle 6: Angereicherte Laborblindprobe (LFB) Beispiel*

Isotop	Dotierungskonzentration I [$\mu\text{g/l}$]	Wiederfindung [%]	Dotierungskonzentration II [$\mu\text{g/l}$]	Wiederfindung [%]
As75	10	98	100	98
Se78	10	98	100	96
Be9	10	108	100	105
Mo98	-	-	-	-
Ag107	-	-	-	-
Cd114	10	97	100	97
Sn118	-	-	-	-
Sb123	-	-	-	-
Ba137	10	94	100	95
Hg	-	-	-	-
Tl205	10	94	100	91
Pb206, 207, 208	10	99	100	94
Th232	-	-	-	-
U238	-	-	-	-
Al27	10	85	100	97
V51	10	99	100	96
Cr52	10	99	100	92
Mn55	10	107	100	100
Co59	10	99	100	92
Ni60	10	102	100	111
Cu63	10	99	100	90
Zn66	10	103	100	96

* Als LFB-Dotierungslösung wurde eine andere Standard-Stammlösung als die Kalibrierlösung gewählt, daher sind einige Elemente nicht angegeben

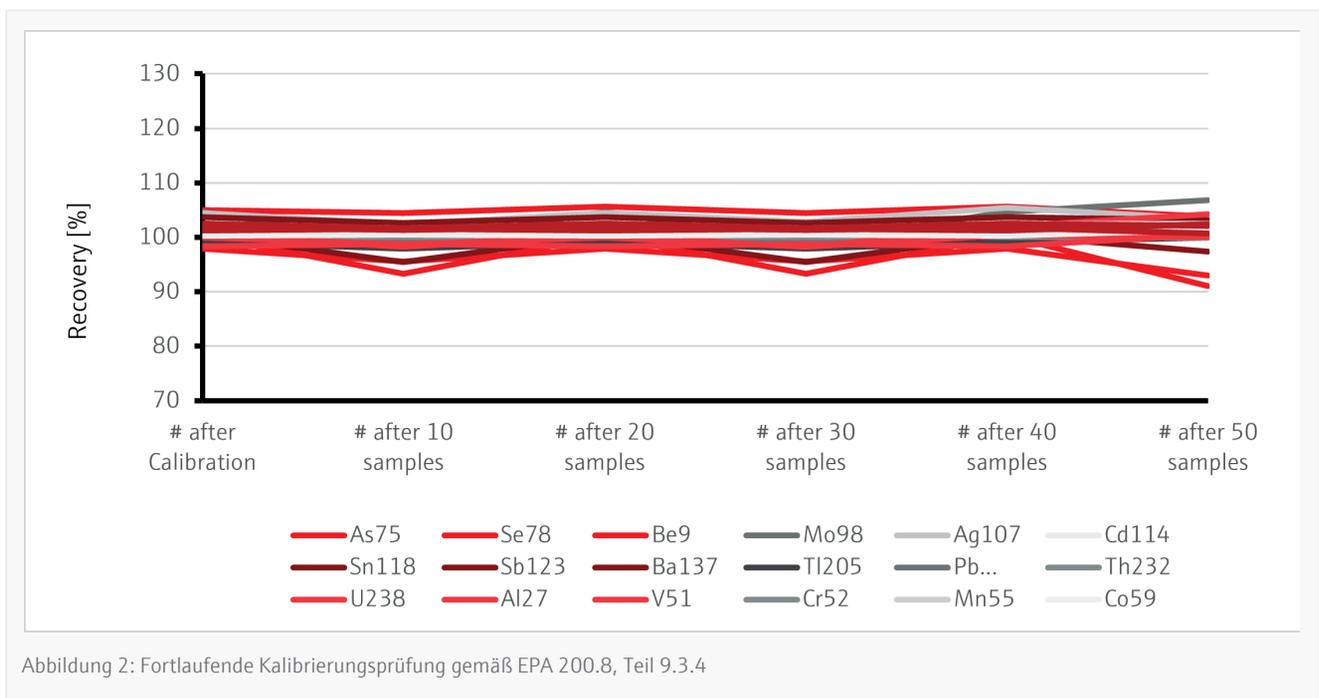
Qualitätskontrollprobe, Geräteleistungsprüfung und Stabilität

Nach der Kalibrierung müssen Läufe mit zwei QC-Proben durchgeführt werden, um die Qualität der Kalibrierstandards und die Geräteleistung zu überprüfen. Dazu gehören die Qualitätskontrollprobe (QCS), die aus einer anderen Stammlösung hergestellt wird, und die Geräteleistungsprüfung (instrumental performance check, IPC) aus der gleichen Quelle wie die Kalibrierung. Die Wiederfindungsrate beider Standards muss innerhalb von $\pm 5\%$ des angegebenen Wertes liegen. In der vorliegenden Applikationsschrift wurde ein externes zertifiziertes Referenzmaterial (NIST 1640a*) als QCS verwendet.



* Th232 ist in NIST 1640a nicht zertifiziert

Das EPA-Qualitätsprogramm (vergleichbar mit der europäischen Norm DIN EN ISO 17294^[2]) verlangt die kontinuierliche Messung der IPC über die gesamte Abfolge, in der Regel bei jeder zehnten Analyse und am Ende des Laufs. Die IPC-Ergebnisse sollten innerhalb des zulässigen Bereichs von 85–115% des bekannten Werts liegen, wie in Abbildung 2 dargestellt.



Zur Validierung der Methode können zertifizierte Referenzmaterialien, die der erwarteten Probenbeschaffenheit ähnlich sind, analysiert werden. Daher wurden vier Abwasser-Referenzstandards analysiert. Tabelle 7 zeigt die zertifizierten Werte und Wiederfindungsraten für die getesteten Referenzmaterialien. Alle Wiederfindungsraten lagen innerhalb von 85–115 % des zertifizierten Werts. Außerdem wurde ein Abwasser-Referenzmaterial analysiert, das niedrige Konzentrationen (nahe oder unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte wichtiger Trinkwasserverordnungen) von Arsen (As), Quecksilber (Hg) und Selen (Se) enthielt.

Tabelle 7: Quantitative Ergebnisse für die analysierten zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM)

Element	CWW-TM-A		CWW-TM-B		CWW-TM-C		CWW-TM-D	
	Zertifiziert	Wiederfindungsrate	Zertifiziert	Wiederfindungsrate	Zertifiziert	Wiederfindungsrate	Zertifiziert	Wiederfindungsrate
	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[%]
As75	10	99	50	96	150	97	250	97
Se78	10	97	50	97	150	94	250	98
Be9	10	103	50	104	150	105	250	102
As75	10	105	50	102	150	100	250	100
Mo98	50	111	200	101	500	99	1000	100
Ag107	10	98	50	101	150	100	250	100
Cd114	10	96	50	97	150	100	250	97
Sb123	10	96	50	99	150	96	250	100
Ba137	50	98	200	99	500	99	1000	98
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-
Tl205	10	96	50	98	150	96	250	96
Pb206, 207, 208	50	99	200	99	500	98	1000	99
Al27	50	113	200	98	500	100	1000	100
V51	50	99	200	99	500	99	1000	98
Cr52	50	97	200	98	500	98	1000	97
Mn55	50	100	200	101	500	101	1000	100
Co59	50	98	200	99	500	99	1000	98
Ni60	50	98	200	99	500	99	1000	98
Cu63	50	99	200	99	500	100	1000	98
Zn66	50	99	200	99	500	99	1000	99

Tabelle 8: Quantitative Ergebnisse für zertifiziertes Referenzmaterial WW CA 713

Element	WW CA 713	
	Zertifiziert	Wiederfindungsrate
	[µg/l]	[%]
As	10,8	91
Cd	5,09	96
Cr	20,9	92
Cu	101	90
Hg	1,84	101
Mn	95	102
Ni	50,3	91
Pb206, 207, 208	49,7	94
Se	4,9	90
Zn	78	105

Langzeitstabilität und Signaldrift

EPA 200.8, Abschnitt 9.4.5 empfiehlt die Überwachung des Verhaltens von internen Standards während des gesamten Probendurchlaufs. Abbildung 3 zeigt den zeitlichen Verlauf des Verhaltens des internen Standards während einer 8-stündigen Messung zum Nachweis der stabilen Leistung der Hardware. Die Abweichungen sind nicht größer als die zulässigen 60–120 %, was die Anwendbarkeit und Robustheit der Methode für die Routineanalyse von Abwasser belegt.

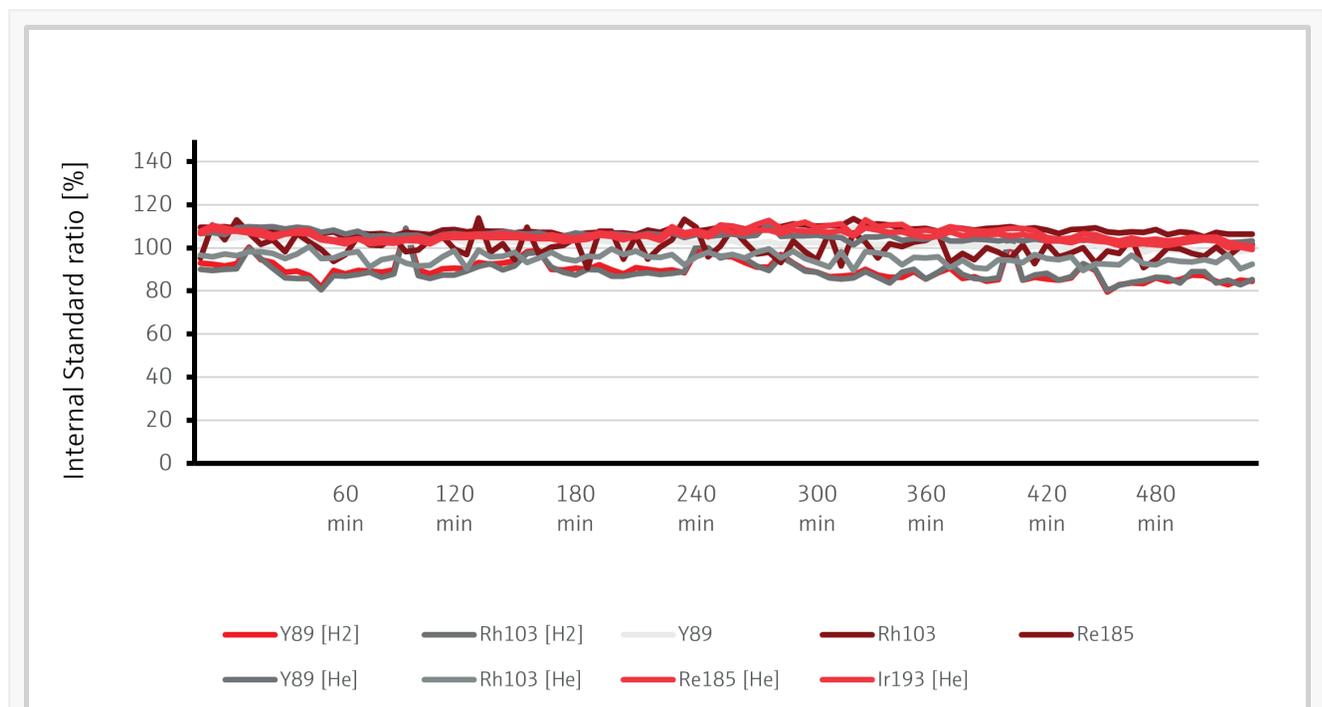


Abbildung 3: Verhältnis interner Standard über eine Messzeit von insgesamt 8 Stunden

Probenlauf

Externe Qualitätsvalidierung – Ringversuch

Ringversuche sind eine beliebte Methode zur externen Validierung der Laborleistung. Dabei werden identische, unbekannte Proben in mehreren Laboren mit gleichen Verfahren getestet. Der Vergleich der Ergebnisse erlaubt Aussagen über die Messgenauigkeit und die Datenqualität des beteiligten Labors.

Um die Leistungsfähigkeit des PlasmaQuant MS und die Anwendbarkeit der analytischen Methode zu demonstrieren, nahm das Applikationslabor von Analytik Jena in Deutschland an einem nationalen Ringversuch teil. Die Probenvorbereitung wurde für alle Techniken (ICP-MS und ICP-OES) wie zuvor beschrieben durchgeführt. Der Organisator des Ringversuchs gab spezifische Anweisungen zu den zugelassenen Analysemethoden und den zu verwendenden Probenvorbereitungsschritten. Alle teilnehmenden Labore hatten die Wahl, entweder AAS-, ICP-MS- oder ICP-OES-Messergebnisse oder sogar gemischte Ergebnisse zu liefern. Tabelle 9 zeigt die Analyseergebnisse mit dem PlasmaQuant ICP-MS. Zum Vergleich mit ICP-OES siehe die Applikationsschrift „Abwasseranalyse nach US EPA 200.7 mittels HR ICP-OES“^[5].

Tabelle 9: Quantitative Ergebnisse für Ringversuchsproben

Element	Abwasser Probe A			Abwasser Probe B			Abwasser Probe C		
	Zugewiesen	Gemessen	z-Score*	Zugewiesen	Gemessen	z-Score*	Zugewiesen	Gemessen	z-Score*
	µg/l	µg/l		µg/l	µg/l		µg/l	µg/l	
Al	1664,029	1692	0,2	296,473	310,070	0,9	1256,799	1288,059	0,0
As	34,785	33,36	0,0	86,134	79,752	-1,0	175,277	162,553	-1,2
Cd	2,741	2,81	0,3	0,824	0,807	-0,2	6,011	5,986	-0,0
Cr	385,734	386	0,0	96,992	95,577	-0,3	174,162	175,019	0,1
Cu	258,785	257	-0,1	375,709	366,970	-0,4	86,059	85,576	-0,1
Fe	180,552	186	0,4	362,468	358,186	0,0	850,259	842,886	0,0
Hg	0,371	0,357	-0,2	1,017	1,041	0,1	1,522	1,4006	-0,3
Ni	397,862	396	-0,1	120,354	117,967	-0,4	199,558	198,503	-0,1
Pb	54,707	54,8	0,0	131,381	130,410	-0,1	76,425	77,844	0,3
Zn	96,561	92,4	-0,4	167,401	166,506	-0,1	361,720	360,507	-0,0

* Berechnung des z-Scores erfolgte nach DIN 38402-45:2014-06. Der z-Score ist ein numerisches Maß, das das Verhältnis eines Wertes zum Mittelwert einer Gruppe von Werten beschreibt. Er wird in Form von Standardabweichungen vom Mittelwert gemessen. Ist ein z-Score gleich 0, bedeutet dies, dass der Wert des Datenpunkts mit dem Mittelwert identisch ist. Ein z-Score von 1,0 bedeutet, dass der Wert um eine Standardabweichung vom Mittelwert abweicht. z-Scores können positiv oder negativ sein, wobei ein positiver Wert bedeutet, dass der Wert über dem Mittelwert liegt, und ein negativer Wert, dass er unter dem Mittelwert liegt.^[10]

Quecksilber (Hg) spielt eine besondere Rolle bei der Analyse von Umweltproben. EPA 200.8 und 200.7 schreiben vor, dass Hg entweder mit ICP-MS oder ICP-OES zu messen ist. Europäische Bestimmungen wie DIN-EN ISO 17294-2 für die Bestimmung von Wasser mit ICP-MS enthalten Empfehlungen und ausführliche Beschreibungen für die Untersuchung von Hg mit ICP-MS, während die DIN EN ISO 11885:1998-04^[6] Hg bei ICP-OES überhaupt nicht berücksichtigt. Zusätzliche lokale Verordnungen beschränken manchmal die Bestimmung von Hg auf die traditionell verwendeten Techniken der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder der Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS).

In dieser Studie wurde Hg zum Vergleich mit mehreren verschiedenen Techniken bestimmt, u. a. mittels Kaltdampf-ICP-OES mit dem PQ 9100 Elite, der mit dem Hydrid-Erzeugungssystem HS PQ Pro^[5] ausgestattet war, sowie mittels direkter Analyse der frischen Proben mit PlasmaQuant ICP-MS unter Zugabe von Gold (~200 µg/l). Obwohl beide Techniken hervorragende Ergebnisse liefern, durften für den Ringversuch nur die mittels AAS und AFS ermittelten Ergebnisse eingereicht werden^[7, 8].

Zur Bestimmung mittels AAS/AFS wurde ein Probenvorbereitungsverfahren mit KBrO₃-Reagenz durchgeführt.

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse aller drei Techniken zum Vergleich. Die z-Scores zeigen die hervorragende Leistung aller drei Techniken. Das PlasmaQuant MS liefert sehr gute Ergebnisse bei minimalem Aufwand in der Probenvorbereitung. Ein weiterer Vorteil ist, dass für die Analyse von Hg mit dem PlasmaQuant MS kein zusätzliches Zubehör benötigt wird.

Tabelle 10: Hg-Konzentrationen von Abwasserproben aus dem Ringversuch, bestimmt mit drei verschiedenen Analysetechniken

Probe	Technik	Gemessen [$\mu\text{g/l}$]	Zugewiesen [$\mu\text{g/l}$]	z-Score
Probe A	ICP-MS	0,3573	0,371	-0,2
	ICP-OES	0,299	0,371	-0,9
	CV-AAS/AFS	0,295	0,371	-0,9
Probe B	ICP-MS	1,0405	1,017	0,1
	ICP-OES	0,852	1,017	-0,7
	CV-AAS/AFS	0,875	1,017	-0,6
Probe C	ICP-MS	1,4006	1,522	-0,3
	ICP-OES	1,28	1,522	-0,7
	CV-AAS/AFS	1,3	1,522	-0,6

Zusammenfassung

Die Anwendbarkeit des PlasmaQuant MS für die Messung von Abwasserproben gemäß der Methode EPA 200.8 konnte in dieser Applikationsschrift gezeigt werden. Es wurde anhand von Beispielen gezeigt, wie das umfangreiche Qualitätsprogramm der EPA 200.8 umgesetzt werden kann, welches vergleichbar ist mit den vorgeschlagenen Validierungsschritten der DIN EN ISO 17294. Die Genauigkeit wurde durch die Analyse von Referenzmaterialien und die erfolgreiche Teilnahme an dem externen Ringversuch nachgewiesen. Die Langzeitstabilität über 8 Stunden, also einen typischen Arbeitstag, ist ausgezeichnet und somit bietet das PlasmaQuant MS eine robuste Methodik für die Messungen von Abwasserproben. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und der ausgezeichneten Nachweisgrenzen der Methode ermöglicht das Gerät die Bestimmung von Spurenelementen. Die EPA-Methode 200.8 stellt strenge Anforderungen an die Qualitätskontrolle und diese Applikationsschrift zeigt, wie die vorgeschriebenen Schritte in einen Routinelauf integriert werden können. Die Funktionalität des patentierten Interferenzmanagementsystems iCRC (Integrated Collision Reaction Cell) unter Verwendung von Wasserstoff- und Heliumgas wurde durch die Messung zertifizierter Referenzmaterialien nachgewiesen. Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit die Robustheit des Probenvorbereitungsverfahrens überwacht und nachgewiesen.



Abbildung 4: PlasmaQuant ICP-MS

Verweise

- [1] EPA Method 200.8, „Determination of Metals and Trace Metals in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry“, Rev. 4.4
- [2] DIN EN ISO 17294-2:2017-01 Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (ISO 17294-2:2016)
- [3] EPA Method 3015A (SW-846), „Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts“
- [4] DIN EN ISO 15587-2:2002-07 Wasserbeschaffenheit - Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser - Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (ISO 15587-2:2002); Deutsche Fassung
- [5] Applikationsschrift: Abwasseranalyse nach US EPA 200.7 unter Verwendung von HR ICP-OES
- [6] DIN EN ISO 11885:2009-09, Wasserbeschaffenheit - Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser - Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss; Deutsche Fassung
- [7] DIN EN ISO 12846: 2012-08 (E 12) Kaliumbromid-Kaliumbromat-Reagenz
- [8] DIN EN ISO 17852: 2008-04 (E 35) Kaliumbromid-Kaliumbromat-Reagenz
- [9] US EPA Memorandum, 14. Juli 2006, Zugriff am 21. August 2019 unter: https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/labs/documents/ELAPCollisionCellDW200_8.pdf
- [10] Adam Hayes, Webartikel, Aktualisiert am 7. September 2021, <https://www.investopedia.com/terms/z/zscore.asp>

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.