

DIN EN 16171

ICS 13.030.01; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2015-11-11
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TS 16171
(DIN SPEC 91256):2013-03

**Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden –
Bestimmung von Elementen mittels Massenspektrometrie mit induktiv
gekoppeltem Plasma (ICP-MS);
Deutsche und Englische Fassung FprEN 16171:2015**

Sludge, treated biowaste and soil –

Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS);
German and English version FprEN 16171:2015

Boue, biodéchet traité et sol –

Détermination des éléments par spectrométrie de masse avec plasma induit par haute
fréquence (ICP-MS);

Version allemande et anglaise FprEN 16171:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-09-11 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses
Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-
Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de,
sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle
kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE
unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin (Hausanschrift:
Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 48 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 16171:2015) wurde vom Technischen Komitee TC 400 „Projekt-Komitee – Horizontale Normen in den Bereichen Schlamm, Bioabfall und Boden“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN 16171 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen, wobei die EN-ISO-Normen nur dann genannt sind, wenn sie nicht als DIN-EN-ISO-Normen mit gleicher Nummer veröffentlicht sind:

EN ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 16171 (DIN SPEC 91256):2013-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision aus einem europäischen Ringversuch hinzugefügt (siehe Anhang A);
- b) redaktionelle Änderungen vorgenommen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Bestimmung von Elementen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Boues, bio-déchets traités et sols — Détermination des éléments en traces par spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS)

Sludge, treated biowaste and soil — Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: formelle Abstimmung
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

Inhalt

Seite

Europäisches Vorwort.....	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Interferenzen	6
4.1 Allgemeines	6
4.2 Spektrale Interferenzen	6
4.2.1 Isobare elementare Interferenzen	6
4.2.2 Isobare molekulare Interferenzen und Interferenzen durch doppelt geladene Ionen	6
4.2.3 Nicht-spektrale Interferenzen	7
5 Reagenzien	7
6 Geräte.....	10
7 Durchführung	11
7.1 Untersuchungslösung.....	11
7.2 Prüflösung	11
7.3 Geräteeinstellungen	11
7.4 Kalibrierung	12
7.4.1 Lineare Kalibrierfunktion	12
7.4.2 Kalibrierung durch Standardaddition	12
7.4.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren	12
7.4.4 Veränderliches Isotopenverhältnis	12
7.5 Messung der Probe.....	12
8 Berechnung	13
9 Angabe der Ergebnisse.....	14
10 Leistungsmerkmale	14
10.1 Blindwert.....	14
10.2 Prüfung der Kalibrierung	14
10.3 Prüfung der Zählrate des internen Standards	14
10.4 Interferenz.....	14
10.5 Wiederfindung.....	15
10.6 Verfahrenskenndaten	15
11 Analysenbericht	15
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision	16
Anhang B (informativ) Ausgewählte Isotope und spektrale Interferenzen für Quadrupol-ICP-MS-Geräte	22

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 16171:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 400 „Projekt-Komitee - Horizontale Normen in den Bereichen Schlamm, Bioabfall und Boden“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zum einstufigen Annahmeverfahren vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN/TS 16171:2012 ersetzen.

Die Erarbeitung der letzten Ausgabe dieses Analysenverfahrens durch CEN erfolgt auf der Grundlage eines Mandats (Mandat M/330) der Europäischen Kommission, das die Erstellung von Normen zur Probenahme und zu analytischen Verfahren für hygienische und biologische sowie für anorganische und organische Parameter umfasst, mit dem Ziel, diese Normen für Schlamm, behandelten Bioabfall und Boden anwendbar zu machen, soweit dies technisch umsetzbar ist.

Dieses Dokument enthält die folgenden technischen Änderungen im Vergleich mit der letzten Ausgabe:

- Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision aus einem europäischen Ringversuch, organisiert von der Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung im Jahr 2013, wurden hinzugefügt (siehe Anhang A)

Einleitung

Diese Europäische Norm ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die diese Europäische Norm anwendbar und validiert ist

Matrix	für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	Kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	Kompost
Boden	Boden

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass Untersuchungen nach dieser Europäischen Norm von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren fest, nach dem in Aufschlusslösungen von Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden nach Königswasser- und Salpetersäureaufschluss die folgenden Elemente bestimmt werden:

Aluminium (Al), Antimon (Sb), Arsen (As), Barium (Ba), Beryllium (Be), Blei (Pb), Bor (B), Cadmium (Cd), Caesium (Cs), Calcium (Ca), Cer (Ce), Chrom (Cr), Dysprosium (Dy), Eisen (Fe), Erbium (Er), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Gallium (Ga), Germanium (Ge), Gold (Au), Hafnium (Hf), Holmium (Ho), Indium (In), Iridium (Ir), Kalium (K), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Lanthan (La), Lithium (Li), Lutetium (Lu), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Natrium (Na), Neodym (Nd), Nickel (Ni), Palladium (Pd), Phosphor (P), Platin (Pt), Praseodym (Pr), Quecksilber (Hg), Rhenium (Re), Rhodium (Rh), Rubidium (Rb), Ruthenium (Ru), Samarium (Sm), Scandium (Sc), Schwefel (S), Selen (Se), Silber (Ag), Silicium (Si), Strontium (Sr), Tellur (Te), Terbium (Tb), Thallium (Tl), Thorium (Th), Thulium (Tm), Titan (Ti), Uran (U), Vanadium (V), Wolfram (W), Wismut (Bi), Ytterbium (Yb), Yttrium (Y), Zink (Zn), Zinn (Sn) und Zirkonium (Zr).

Der Arbeitsbereich hängt von der Matrix und den zu erwartenden Interferenzen ab.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens für die meisten Elemente liegt zwischen 0,1 mg/kg Trockenmasse und 2,0 mg/kg Trockenmasse.

Die Nachweisgrenze wird höher ausfallen, wenn bei der Bestimmung Interferenzen möglich sind (siehe Abschnitt 4), oder Memoryeffekte (Verschleppungseffekte) auftreten (siehe z. B. EN ISO 17294-1:2006, 8.3).

Das Verfahren wurde für die Elemente, die in Tabelle A.1 (Schlamm), Tabelle A.2 (Kompost) und Tabelle A.3 (Boden) aufgeführt sind, validiert. Das Verfahren ist für andere als oben aufgeführte Elemente anwendbar, sofern der Anwender die Anwendbarkeit überprüft hat.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

EN 16173, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Aufschluss von mit Salpetersäure löslichen Anteilen von Elementen*

EN 16174, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696)*

EN ISO 17294-1:2006, *Wasserbeschaffenheit — Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) — Teil 1: Allgemeine Anleitung (ISO 17294-1:2004)*

3 Grundlage des Verfahrens

Aufschlusslösungen von Schlamm-, behandelten Bioabfall- oder Bodenproben nach Salpetersäure- oder Königswasseraufschluss (siehe EN 16173 und EN 16174) werden mittels ICP-MS analysiert, um eine Multielement-Bestimmung der Analyten zu erhalten.

Bei diesem Verfahren werden Ionen gemessen, die in induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma erzeugt wurden. Die Probenaufschlüsse, die die Analyten enthalten, werden fein zerstäubt, und das entstehende Aerosol wird mittels Argon in das Plasma transportiert. Die im Plasma bei hohen Temperaturen erzeugten Ionen werden vom Plasmagas mitgeführt und über ein Interface in ein Massenspektrometer eingebracht, nach ihren Masse-Ladungs-Verhältnissen sortiert und mit einem Detektor (z. B. einem Kanalelektronen-vervielfacher) quantitativ erfasst.

4 Interferenzen

4.1 Allgemeines

Interferenzen müssen bewertet und bei Bedarf entsprechend korrigiert werden. Bei der Korrektur muss auch eine Kompensation hinsichtlich der durch Hintergrund-Ionen des Plasma-Gases, Reagenzien und Bestandteile der Probenmatrix eingebrachten Interferenzen durchgeführt werden.

Detaillierte Informationen zu spektralen und nicht spektralen Interferenzen werden in EN ISO 17294-1:2006, Abschnitt 6 angegeben.

4.2 Spektrale Interferenzen

4.2.1 Isobare elementare Interferenzen

Isobare elementare Interferenzen treten auf, wenn ein Isotop eines anderen Elements vorliegt, das einen nahezu gleichen Nominalwert für das Verhältnis Masse/Ladung wie das Isotop des Analyten hat und die Auflösung des verwendeten Massenspektrometers nicht ausreicht, um diese Isotope trennen zu können (z. B. ^{114}Cd und ^{114}Sn).

Elementare isobare Interferenzen dürfen korrigiert werden, indem der Einfluss des für die Interferenz verantwortlichen Elements berücksichtigt wird (siehe EN ISO 17294-1:2006). Die für die Korrektur herangezogenen Isotope müssen nach Möglichkeit interferenzfrei sein. Entsprechende Korrekturvorschläge sind häufig bereits in die Gerätesoftware integriert. Übliche isobare Interferenzen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

4.2.2 Isobare molekulare Interferenzen und Interferenzen durch doppelt geladene Ionen

Bei der ICP-MS treten Interferenzen durch isobare Molekül-Ionen und doppelt geladene Ionen auf, wenn polyatomare Ionen bzw. mehrere Ladungen vorliegen. Beispiele sind Interferenzen des ^{75}As -Signals durch $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ und $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ sowie Interferenzen des $^{114}\text{Cd}^+$ -Signals durch $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ -Ionen. Angaben zu den Häufigkeiten des Auftretens natürlicher Isotope sind aus der Literatur zu entnehmen.

Die Genauigkeit der Korrekturgleichungen basiert auf der Konstanz der für die Isotope der Interferenten beobachteten Verhältnisse. Korrekturen, die auf der Annahme basieren, dass der Anteil der gebildeten molekularen Ionen ein konstanter Bruchteil der im Plasma vorhandenen „Ausgangs“-Ionen ist, haben sich nicht als zuverlässig erwiesen, weil z. B. die Oxidgehalte bei Veränderungen der Plasmabedingungen schwanken können. Falls eine Korrektur für ein Oxid auf dem Verhältnis der Intensitäten von Ausgangs- und Oxidionen basiert, muss diese durch Messung der Interferenzlösung unmittelbar vor Beginn der Messreihe ermittelt werden. Die Validität der Korrekturfaktoren sollte in regelmäßigen Abständen innerhalb der Messreihe überprüft werden.

Eine andere Möglichkeit zur Korrektur isobarer molekularer Interferenzen ist der Einsatz von Geräten mit Kollisions-/Reaktionszelle. Die Verwendung von hochauflösendem ICP-MS verhindert diese Interferenzen und ebenfalls Interferenzen durch doppelt geladene Ionen.

Die Empfindlichkeit des zu bestimmenden Analyten ist um den Beitrag zu korrigieren, der durch isobare molekulare Interferenzen und doppelte geladene Ionen eingebracht wird, sofern ihr Einfluss die 3-fache Nachweisgrenze des Geräts oder die Hälfte der niedrigsten anzugebenden Konzentration überschreiten kann.

Weitere Informationen über die Verwendung von Korrekturfaktoren siehe EN ISO 17294-1.

4.2.3 Nicht-spektrale Interferenzen

Physikalische Interferenzen treten im Zusammenhang mit den Vorgängen beim Zerstäuben und Transportieren der Probe auf, sowie im Zusammenhang mit der Effizienz der Ionentransmission. Zerstäubung und Transport können beeinflusst werden, wenn ein Bestandteil der Matrix Änderungen der Oberflächenspannung oder der Viskosität verursacht. Änderungen der Matrixzusammensetzung können zu einer signifikanten Signalabschwächung oder -verstärkung führen. Feststoffpartikel können sich bei pneumatischen Zerstäubern an der Zerstäuberspitze und an den Konen ablagern.

Es wird empfohlen, den Anteil der gesamten gelösten Feststoffe unter 0,2 % (2 000 mg/l) zu halten, um die Ablagerung von Feststoffen im Probenzuführungssystem zur Plasmafackel zu minimieren. Ein interner Standard kann zur Korrektur physikalischer Interferenzen verwendet werden, wenn er sorgfältig an den Analyten angeglichen wird, so dass die beiden Elemente durch Matrixveränderungen in ähnlicher Weise beeinflusst werden. Weitere Möglichkeiten zur Verringerung nicht-spektraler Interferenzen sind Matrixangleichung, besonders Angleichen der Säurekonzentration und Standardaddition.

Bei Proben mit unzulässigen physikalischen Interferenzen ist eine signifikante Schwächung des Signals des internen Standards zu beobachten (Schwächung auf weniger als 30 % des Signals in der Kalibrierlösung). Üblicherweise ist dieses Problem durch (z. B. 5-faches) Verdünnen der Probe zu eliminieren.

5 Reagenzien

Zur Bestimmung von Elementen im Spuren- und Ultraspurenbereich dürfen nur Reagenzien in ausreichender Reinheit eingesetzt werden. Die Konzentration des Analyten oder der interferierenden Substanzen in den Reagenzien und im Wasser sollte im Vergleich zu der niedrigsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

5.1 Wasser, der Qualität 1 nach EN ISO 3696 für alle Probenvorbereitungen und zum Verdünnen.

5.2 Salpetersäure, HNO_3 , $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$, $c(\text{HNO}_3) = 15 \text{ mol/l}$, $w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$.

5.3 Salzsäure, HCl , $\rho(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$, $w(\text{HCl}) = 370 \text{ g/kg}$.

5.4 Einzelement-Standardstammlösungen

Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, jeweils mit $\rho(\text{Element}) = 1\,000 \text{ mg/l}$.

Für Konservierung und Aufschluss sollte vorzugsweise Salpetersäure verwendet werden, um Interferenzen durch polyatomare Einflüsse zu minimieren. Für Bi, Hf, Hg, Mo, Sb, Sn, Te, W und Zr kann die Verwendung von Salzsäure zum Konservieren und Aufschließen erforderlich sein.

Sowohl Einzelement-Standardstammlösungen als auch Multielement-Standardstammlösungen mit geeigneter Spezifikation unter Angabe der verwendeten Säure und der Herstellungstechniken sind im Handel erhältlich.

Diese Lösungen sind für mehr als ein Jahr als stabil anzusehen; hinsichtlich der garantierten Stabilität sollten jedoch die Empfehlungen des Herstellers beachtet werden.

5.5 Anionen-Standardstammlösungen

Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , jeweils mit $\rho(\text{Anion}) = 1\,000 \text{ mg/l}$.

Diese Lösungen aus den jeweiligen Säuren herstellen. Die Lösungen sind im Handel erhältlich.

Diese Lösungen sind für mehr als ein Jahr als stabil anzusehen; in Bezug zur garantierten Stabilität sollten jedoch die Empfehlungen des Herstellers beachtet werden.

5.6 Multielement-Standardstammlösungen

In Abhängigkeit von den zu bestimmenden Analyten können unterschiedliche Multielement-Standardstammlösungen benötigt werden. Wenn Multielement-Standardstammlösungen gemischt werden, sollten im Allgemeinen ihre chemische Kompatibilität und die mögliche Hydrolyse der Bestandteile beachtet werden. Chemische Reaktionen müssen verhindert werden (z. B. Niederschläge).

Die Multielement-Standardstammlösungen sind für mehrere Monate als stabil anzusehen, wenn sie dunkel aufbewahrt werden. Das gilt nicht für Multielement-Standardstammlösungen, die zu Hydrolyse neigen, besonders für Lösungen von Bi, Mo, Sn, Sb, Te, W, Hf und Zr.

Quecksilber-Standardstammlösungen können durch Zugabe von 1 mg/l Au in Salpetersäure (5.2) oder durch Zugabe von Salzsäure (5.3) bis 0,6 % stabilisiert werden.

ANMERKUNG Bei Verwendung von Au als Modifikator ist das Gerät nicht für eine genaue Au-Bestimmung geeignet.

Die Verwendung von Multielement-Standardstammlösungen, die weitere Elemente enthalten, ist zulässig, wenn diese Lösungen stabil sind.

5.6.1 Multielement-Standardstammlösung A darf folgende Elemente im mg/l-Bereich enthalten:

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Se, Si, Sm, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, Zn.

Zur Stabilisierung der Multielement-Standardstammlösung A Salpetersäure (5.2) verwenden.

Weitere Elemente, die von Interesse sind, dürfen zur Standardstammlösung hinzugefügt werden, vorausgesetzt die resultierende Multielement-Standardlösung ist stabil.

5.6.2 Multielement-Standardstammlösung B darf folgende Elemente im mg/l-Bereich enthalten:

Mo, Sb, Si, Sn, W, Zr.

Zur Stabilisierung Multielement-der Standardstammlösung B Salzsäure (5.3) verwenden.

Weitere Elemente, die von Interesse sind, dürfen zur Standardstammlösung hinzugefügt werden, vorausgesetzt die resultierende Multielement-Standardlösung ist stabil.

5.6.3 Multielement-Standardstammlösung C darf folgende Elemente im mg/l-Bereich enthalten:

Ca, Mg, Na, K, P, S.

Zur Stabilisierung der Standardstammlösung C Salpetersäure (5.2) verwenden.

5.7 Multielement-Kalibrierlösungen

Kalibrierlösungen mit der höchsten interessierenden Konzentration in einem oder in mehreren Schritten herstellen. Falls unterschiedliche Konzentrationen benötigt werden, müssen sie auf die gleiche Weise hergestellt werden.

Die Säuren (5.2 und/oder 5.3) zufügen, um eine gute Angleichung an die Säurekonzentration der Proben zu erreichen.

Falls die Rückverfolgbarkeit der Werte nicht sichergestellt ist, wird die Gültigkeit durch Vergleich mit einem unabhängigen (rückverfolgbaren) Standard überprüft.

Die Stabilität der Kalibrierlösungen prüfen.

5.8 Interne Standardlösungen

Interne Standards können entweder jedem Probegefäß einzeln oder online zugefügt werden. Es ist unbedingt erforderlich, dass allen Standards dieselbe Konzentration des internen Standards zugeführt wird. Die Elemente In, Lu, Re, Ge und Rh haben sich für diesen Zweck als geeignet erwiesen.

Die Auswahl der Elemente für die interne Standardlösung hängt von den Schwierigkeiten bei der jeweiligen Analyse ab. Diese interne(n) Standardlösung(en) sollte(n) den zu bestimmenden Massenbereich abdecken. Die als interner Standard verwendeten Elemente dürfen keine Analyten sein und sollten in den Aufschlusslösungen der Proben nur in vernachlässigbar geringen Konzentrationen vorliegen.

Im Allgemeinen beträgt die geeignete Konzentration des internen Standards in Proben- und Kalibrierlösungen 1 µg/l bis 50 µg/l (für eine hohe und stabile Zählrate). Bei Verwendung einer Kollisions-/Reaktionszelle können höhere Konzentrationen erforderlich sein.

5.9 Blindwertlösung

Die Blindwertlösung herstellen, indem die Säuren (5.2, 5.3) mit Wasser (5.1) bis zu der gleichen Konzentration verdünnt werden, die in den Kalibrier- und in den Prüflösungen vorhanden ist.

5.10 Blindwert-Prüflösung

Die Blindwert-Prüflösung muss alle Reagenzien in den gleichen Konzentrationen wie die Untersuchungslösung enthalten. Mit der Blindwert-Prüflösung das gesamte Verfahren durchführen, und in der endgültigen Lösung muss die gleiche Säurekonzentration wie in der für die Analyse verwendeten Prüflösung enthalten sein.

5.11 Optimierungslösung

Die Optimierungslösung dient zur Massenkalkulation und zur Optimierung der Geräteeinstellungen, z. B. zum Einstellen der maximalen Empfindlichkeit bei gleichzeitiger Minimierung der Bildungsraten für Oxide und doppelt geladene Ionen. Sie sollte sowohl Elemente enthalten, die den gesamten Massenbereich abdecken als auch Elemente, die zu hohen Oxidbildungsraten oder zur Bildung doppelt geladener Ionen neigen. Die Zusammensetzung der Optimierungslösung hängt von den zu bestimmenden Elementen, dem Gerät und den Empfehlungen des Herstellers ab. Geeignet ist eine Optimierungslösung, die z. B. Mg, Cu, Rh, In, Ba, La, Ce, U und Pb enthält. Li, Be und Bi sind weniger geeignet, weil sie bei höheren Konzentrationen dazu neigen, Memoryeffekte zu verursachen.

Die Massenkonzentrationen der für die Optimierung verwendeten Elemente sollten so ausgewählt werden, dass sich Zählraten von mehr als 10^4 Impulsen je Sekunde ergeben.

5.12 Interferenz-Kontrolllösung

Die Interferenz-Kontrolllösungen dienen zur Bestimmung der entsprechenden Faktoren in den Korrekturgleichungen. Wegen der hohen Massenkonzentrationen bestehen hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangs-Reagenzien.

Die Interferenz-Kontrolllösungen müssen alle in EN ISO 17294-1 angegebenen Interferenzen mit praktischer Relevanz in einer Konzentration enthalten, die in dem für die Proben erwarteten Bereich liegt (siehe auch 10.5).

Das Weglassen eines Interferenzen nach EN ISO 17294-1 ist zulässig, wenn nachgewiesen werden kann, dass sein Einfluss anhaltend vernachlässigbar ist.

In ungewöhnlichen Situationen muss auch die Relevanz der übrigen Interferenzen nach EN ISO 17294-1 untersucht werden.

BEISPIEL Ein Beispiel für die Zusammensetzung einer Interferenz-Kontrolllösung ist:

$\rho(\text{Ca}) = 2\,500\text{ mg/l}$; $\rho(\text{Cl}^-) = 2\,000\text{ mg/l}$; $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 500\text{ mg/l}$ und $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 500\text{ mg/l}$

und für Aufschlüsse auch

$\rho(\text{C}) = 1\,000\text{ mg/l}$; $\rho(\text{Fe}) = 500\text{ mg/l}$; $\rho(\text{Na}) = 500\text{ mg/l}$ und $\rho(\text{Al}) = 500\text{ mg/l}$.

6 Geräte

6.1 Allgemeine Anforderungen

Die Stabilität von Proben-, Mess- und Kalibrierlösungen ist in hohem Maß vom Behältermaterial abhängig. Das Material muss entsprechend dem jeweiligen Verwendungszweck auf seine Eignung geprüft werden. Zur Bestimmung von Elementen in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich ($< 1 \mu\text{g/kg}$) sollte Glas oder Polyvinylchlorid (PVC) nicht eingesetzt werden. Stattdessen wird empfohlen, Behälter aus Perfluoralkoxy (PFA), Perfluorethylenpropylen (FEP) oder Quarz zu verwenden, die mit verdünnter Salpetersäure in hoher Qualität oder siedender, konzentrierter Salpetersäure in einem geschlossenen System gereinigt werden. Zur Bestimmung von Elementen in einem höheren Konzentrationsbereich sind auch Behälter aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) zur Aufnahme der Proben verwendbar. Unmittelbar vor Gebrauch sollten alle Behälter gründlich mit verdünnter Salpetersäure (z. B. $w(\text{HNO}_3) = 10 \%$) und anschließend mehrere Male mit Wasser (5.1) gespült werden.

Für die meisten Elemente wird die Nachweisgrenze durch verunreinigte Lösungen beeinflusst, was wiederum vorwiegend von der Reinheit der Laborluft abhängig ist.

Der Einsatz von Kolbenhubpipetten ist zulässig und ermöglicht auch die Herstellung von kleineren Volumina der Kalibrierlösungen. Der Einsatz von Dilutoren ist ebenfalls zulässig. Für jede Charge von Pipettenspitzen und Einmal-Behältern aus Kunststoff ist eine Überprüfung auf Verunreinigungen erforderlich.

Für detaillierte Informationen zur Geräteausstattung siehe EN ISO 17294-1:2006, Abschnitt 5.

6.2 Massenspektrometer

Für eine Multielement- und Isotopenanalyse ist ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) erforderlich. Das Spektrometer sollte im Massenbereich von $5 m/z$ (amu) bis $240 m/z$ (amu) eine Auflösung von mindestens $1 m/z$ Peakbreite bei 5 % der Peakhöhe (m_r = relative Masse einer Atomart; z = Ladungszahl) erlauben. Das Gerät darf mit einem konventionellen oder einem erweitertem dynamischen Detektionssystem ausgestattet sein.

Für die Messungen sind geeignet: Quadrupol-ICP-MS, ICP-MS mit hoher Auflösung, ICP-MS-TOF und ICP-MS mit Kollisions-/Reaktionszellen.

6.3 Massenfluss-Regler

In der Zuführung des Gases zum Zerstäuber wird die Verwendung eines Massenfluss-Reglers dringend empfohlen. Für das Plasmagas und für das Hilfsgas vorzugsweise Massenfluss-Regler anwenden. Eine gekühlte Zerstäuber-kammer (Kalt-Wasser- oder Peltier-Kammer) kann hilfreich sein, um einige Arten von Interferenzen zu verringern (z. B. Interferenzen durch Polyatomoxid-Spezies).

6.4 Zerstäuber mit regelbarer Peristaltikpumpe

Die Drehzahl der Pumpe darf nicht zu niedrig sein, und die Anzahl der Rollen muss so hoch wie möglich sein, um ein stabiles Signal zu erhalten.

6.5 Gaszuführung

6.5.1 Argon, Ar, mit hohem Reinheitsgrad, d. h. $> 99,99 \%$.

6.5.2 Reaktionsgas, z. B. Helium (He), Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2), Ammoniakgas (NH_3) oder Methan (CH_4) mit hohem Reinheitsgrad, d. h. $> 99,99 \%$.

6.6 Flaschen zur Aufbewahrung von Stamm-, Standard-, Kalibrier- und Probenlösungen.

Vorzugsweise aus Perfluoralkoxy (PFA) oder Perfluorethylenpropylen (FEP). Für die Bestimmung von Elementen in höheren Konzentrationsbereichen ($> 1 \mu\text{g/kg}$) kann es ausreichend sein, zur Probenaufbewahrung Flaschen aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) zu verwenden.

7 Durchführung

7.1 Untersuchungslösung

Die Untersuchungslösung ist eine partikelfreie Aufschlusslösung, die nach EN 16173 oder EN 16174 gewonnen wurde.

7.2 Prüflösung

Die Prüflösung ist ein Aliquot der Untersuchungslösung und darf unmittelbar aus der Untersuchungslösung entnommen werden, oder sie darf aus der Untersuchungslösung entnommen und verdünnt werden, um eine Anpassung an den Messbereich vorzunehmen oder um die Matrix zu verdünnen.

Der pH-Wert der Kalibrierlösungen muss an den pH-Wert der Prüflösungen angepasst werden.

Sicherstellen, dass alle Elemente in nicht flüchtiger Form vorhanden sind. Flüchtige Spezies müssen in nicht flüchtige umgewandelt werden, z. B. Oxidation von Sulfid durch Wasserstoffperoxid.

7.3 Geräteeinstellungen

Die apparativen Parameter des ICP-MS-Systems sind nach den Anweisungen des Geräteherstellers einzustellen. Eine Anleitung zur Vorbereitung für die Durchführung und zur Vorbereitung des Geräts ist in EN ISO 17294-1:2006 angegeben.

Die Isotope und die Notwendigkeit für entsprechende Korrekturen sind festzulegen. Für ein Verfahren zur Bestimmung dieser Faktoren, siehe EN ISO 17294-1:2006, 6.3.2. Alternativ können mehrdimensionale Kalibrierverfahren angewendet werden.

Die Spülzeiten sind in Abhängigkeit von der Leitungslänge des Probenzuführungssystems festzulegen; es sind längere Spülzeiten vorzusehen, wenn die Analyten in den Messlösungen in stark schwankenden Massenkonzentrationen vorkommen.

Ein interner Standard ist zu verwenden. Die interne Standardlösung (5.8) der Interferenz-Kontrolllösung (5.12), allen Multielement-Kalibrierlösungen (5.7), den Blindwertlösungen (5.9) und allen Messlösungen hinzufügen.

ANMERKUNG 1 Im Allgemeinen wird das Verdünnen und das Vermischen des Probenstroms mit der internen Standardlösung mit Hilfe der peristaltischen Schlauchpumpe des Zerstäubers online durchgeführt. In diesen Fällen werden die Kalibrierlösungen auf die gleiche Weise wie die Probenlösungen verdünnt.

Die Massenkonzentration der Referenzelemente muss in allen Lösungen gleich sein. Im Allgemeinen ist eine Massenkonzentration der Referenzelemente von 1 µg/l bis 50 µg/l (für eine hohe und stabile Zählrate) in den Proben- und Kalibrierlösungen geeignet.

Das Gerät auf die Arbeitsbedingungen einstellen. Dies dauert für gewöhnlich 30 min.

Vor jeder Messreihe die Empfindlichkeit und die Stabilität des Systems überprüfen, und Interferenzen minimieren, z. B. durch Verwendung der Optimierungslösung (5.11).

Auflösung und Massenkalisierung mit der vom Hersteller geforderten Häufigkeit überprüfen.

ANMERKUNG 2 Die ICP-MS bietet exzellente Möglichkeiten für eine Multielement-Bestimmung. Das heißt jedoch nicht, dass alle Elemente bei nur einer Messung analysiert werden können. Die Empfindlichkeit der Bestimmung hängt von zahlreichen Parametern ab (Zerstäubergasfluss, Hochfrequenzleistung, Linsenspannung, Orientierung der Linsenspannung usw.). Die optimalen Einstellungen des Systems können nicht für alle Elemente gleichzeitig erreicht werden.

7.4 Kalibrierung

7.4.1 Lineare Kalibrierfunktion

Bei Untersuchungen an mehr als zwei Konzentrationsbereichen, wobei die Konzentration Null einzubeziehen ist, wird zur Ermittlung der linearen Kalibrierfunktion eine gewichtete lineare Regression angewendet.

ANMERKUNG 1 Die ICP-MS bietet einen breiten Messbereich. Bei Blindwertbestimmungen ist die Streuung im Allgemeinen viel geringer als die Streuung im gesamten Messbereich. Bei der herkömmlichen linearen Regression wird von einer konstanten Streuung über den gesamten Messbereich ausgegangen. Deswegen liegt ein viel höherer prozentualer Anteil der berechneten Schnittpunkte (Achsenabschnitte) außerhalb des Bereichs, der entsprechend dem Streubereich für die Blindwerte zu erwarten war: es wird ein von Null abweichender Blindwert errechnet, der aber tatsächlich nicht richtig ist. Mit Hilfe einer gewichteten linearen Regression verläuft die Regressionsgerade zwangsweise durch die Punkte, die eine geringe Streuung haben, so dass sich die für die Schnittpunkte erwartete Streuung ergibt.

ANMERKUNG 2 Ein alternativer, aber weniger effizienter, Ansatz ist eine übliche lineare Regression anzuwenden, bei der die Regressionsgerade zwangsweise durch den Blindwert oder durch den Nullpunkt gelegt wird.

Eine Zwei-Punkt-Kalibrierung ist zulässig, wenn die Kalibrierfunktion linear ist, was in der Regel der Fall ist. Mit Hilfe einer Kalibrierlösung in bekannter Verdünnung regelmäßig prüfen, ob Linearität gegeben ist.

Anstelle einer Messung für jede Konzentration können mehrere Messungen durchgeführt werden, um die Unsicherheit für die Kalibriergerade zu verringern.

7.4.2 Kalibrierung durch Standardaddition

Eine bekannte Menge der Standardlösung des Analyten und eine gleiche Menge der Blindwertlösung zu zwei getrennten, aber gleich großen Mengen von Probenlösungen (oder entsprechend verdünnten Probenlösungen) zugeben. Die Verdünnung minimieren oder entsprechend der Dotier-Verdünnung korrigieren. Die zugefügte Menge der Standardlösung sollte zwischen dem 0,4-Fachen und dem 2-Fachen der erwarteten Massenkonzentration der Probe liegen. Beide Lösungen wie Probenlösungen messen. Die „gemessene Dotier-Konzentration“ wird als Differenz der Massenkonzentrationen der beiden dotierten Probenmengen bestimmt. Das Verhältnis der „tatsächlichen Dotier-Konzentration“ zur „gemessenen Dotier-Konzentration“ als Korrekturfaktor auf die zuerst für die Prüflösung gemessene Konzentration anwenden.

7.4.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren

Die Notwendigkeit der Verwendung von Korrekturfaktoren während der Verfahrensentwicklung bestimmen. Um Korrekturfaktoren zu bewerten und zu aktualisieren, sollten z. B. die Interferenz-Kontrolllösungen (5.12) in regelmäßigen Abständen innerhalb einer Messreihe gemessen werden.

ANMERKUNG Der Korrekturfaktor von $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ für ^{75}As wird beispielsweise durch die Aufzeichnung des Signals der Masse 75 und Masse 35 einer Cl^- -Lösung bestimmt; das Verhältnis der mittleren Signalstärke bei Masse 75 und Masse 35 ist der Korrekturfaktor. Bei isobaren molekularen Interferenzen von $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ wird der Korrekturfaktor durch die Aufzeichnung der Signale bei der Masse 114 und Masse 98 einer Mo-Lösung bestimmt.

7.4.4 Veränderliches Isotopenverhältnis

Mögliche Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung zwischen den Kalibrierlösungen und den Messlösungen (z. B. relevant für Li, Pb, U) berücksichtigen.

7.5 Messung der Probe

Die folgenden Verfahrensschritte sind ein Beispiel für ein geeignetes Messverfahren.

Mit den Multielement-Kalibrierlösungen (5.7) und einer Blindwertlösung (5.9) mindestens einen Verfahrensdurchgang durchführen.

An den Interferenz-Kontrolllösung(en) (5.12) eine Messung durchführen, um die Korrektur für eine potenzielle Interferenz festzulegen oder um zu prüfen, ob eine Interferenz vorhanden ist.

Jeweils nach höchstens 25 Proben und zu Beginn und am Ende einer Messserie jeweils mit einer Blindwertlösung (5.9) und an einer Multielement-Kalibrierlösung (5.7) einer unabhängigen Herkunft, eine Messung durchführen.

Jeweils nach (z. B.) 50 Proben und am Ende einer Messserie jeweils eine Interferenz-Kontrolllösung (5.12) messen.

Alle Proben messen, einschließlich einer oder mehrerer Blindwert-Prüflösungen (5.10).

Mit mindestens einer dotierten Probe (nach Aufschluss) aus jeder Messreihe eine Messung zur Überprüfung der Wiederfindung durchführen. Falls alle Proben durch Standardaddition kalibriert werden, braucht die Wiederfindung nicht geprüft zu werden.

Einige Elemente (z. B. Ag, B, Be, Hg, Li, Th) werden nur sehr langsam aus dem Probenzuführungssystem ausgespült. Es ist zu überprüfen, ob eine hohe Proben-Zählrate einen Einfluss auf das Ergebnis der nächsten Messung hat.

Wenn eine Probe mit unbekannter Matrixzusammensetzung zu analysieren ist, folgende Prüfungen vornehmen:

- Prüfung auf Matrixeffekte, indem eine dotierte Probe gemessen wird;
- Prüfung auf Matrixeffekte, indem eine 5-fach verdünnte Probe gemessen wird;
- Prüfung auf Inter-Element- Interferenzen, indem eine Analyse eines anderen Isotops durchgeführt wird.

8 Berechnung

Die Element-Konzentration in der aufgeschlossenen festen Probe nach Gleichung (1) berechnen:

$$w_i = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot f \cdot V \cdot C}{m} \quad (1)$$

mit

$$C = 100/w_{\text{dm}} \quad (2)$$

Dabei ist

- w_i der Massenanteil des Elements in der festen Probe i , angegeben in Milligramm je Kilogramm (mg/kg), bezogen auf die Trockenmasse nach Trocknung bei 105°C;
- ρ_1 die Konzentration des Elements in der Prüflösung (7.2), angegeben in Milligramm je Liter (mg/l);
- ρ_0 die Konzentration des Elements in der Blindwert-Prüflösung (5.9), angegeben in Milligramm je Liter (mg/l);
- f der Verdünnungsfaktor der Prüflösung (7.2);
- V das Volumen der Aufschlusslösung, vorbereitet nach EN 16173 oder EN 16174, angegeben in Liter (l);
- m die Masse der aufgeschlossenen Probe, angegeben in Kilogramm (kg);
- C der Korrekturfaktor der Trockenmasse;
- w_{dm} die Trockenmasseanteil der aufgeschlossenen Probe, ermittelt nach EN 15934, angegeben in Prozent (%);