

DIN EN 17200



ICS 91.100.01

Entwurf

Einsprüche bis 2022-07-06
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TS 17200
(DIN SPEC 18484):2019-03

**Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen –
Analyse von anorganischen Stoffen in Aufschlusslösungen und Eluaten –
Analyse mit induktiv gekoppeltem Plasma – Massenspektrometrie
(ICP-MS);**

Deutsche und Englische Fassung prEN 17200:2022

Construction products: Assessment of release of dangerous substances –
Analysis of inorganic substances in digests and eluates –
Analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS);
German and English version prEN 17200:2022

Produits de construction –
Évaluation des émissions de substances dangereuses –
Analyse des substances inorganiques dans les digestats et les éluats – Analyse par
spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif;
Version allemande et anglaise prEN 17200:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-05-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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 nabau@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, 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 68 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17200:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Gemeinschaftsarbeitsausschuss NA 005-53-01 GA „Gemeinschaftsarbeitsausschuss NABau/NAW, Boden und Grundwasser (SpA zu CEN/TC 351/WG 1 und CEN/TC 351/WG 1/AHG)“ im DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau).

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

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 17200 (DIN SPEC 18484):2019-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Ergänzung von Präzisionsangaben für das Verfahren, siehe 12.7 und Anhang A;
- b) redaktionelle Überarbeitung der Norm.

Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Analyse von anorganischen Stoffen in Aufschlusslösungen und Eluaten – Analyse mit induktiv gekoppeltem Plasma – Massenspektrometrie (ICP-MS)

Construction products: Assessment of release of dangerous substances – Analysis of inorganic substances in digests and eluates – Analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

Produits de construction – Évaluation des émissions de substances dangereuses – Analyse des substances inorganiques dans les digestats et les éluats – Analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Abkürzungen	9
5 Kurzbeschreibung	9
6 Interferenzen	9
6.1 Allgemeines	9
6.2 Spektrale Interferenzen	9
6.2.1 Interferenzen durch isobare Elemente	9
6.2.2 Interferenzen durch isobare Moleküle und durch doppelt geladene Ionen	10
6.3 Nicht-spektrale Interferenzen	10
7 Reagenzien	10
8 Prüfeinrichtung	13
9 Verfahren	14
9.1 Untersuchungsprobe	14
9.2 Prüfmenge	14
9.3 Einstellung des Geräts	14
9.4 Kalibrierung	15
9.4.1 Kalibrierfunktion	15
9.4.2 Kalibrierung durch Beimengung von Standards	15
9.4.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren	16
9.4.4 Veränderliches Isotopenverhältnis	16
9.5 Messung der Probe	16
10 Berechnung	16
10.1 Berechnungen für Aufschlusslösungen von Bauprodukten	16
10.2 Berechnung für Eluate von Bauprodukten	17
11 Auswertung der Ergebnisse	17
12 Leistungsmerkmale	17
12.1 Allgemeines	17
12.2 Blindwert	17
12.3 Prüfung der Kalibrierung	17
12.4 Signal des internen Standards	17
12.5 Interferenz	17
12.6 Wiederfindung	18
12.7 Präzision	18
13 Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten für die Analyse von Eluaten und Aufschlusslösungen von Bauprodukten	21
A.1 Präzisionsdaten für die Analyse von Eluaten von Bauprodukten	21
A.2 Präzisionsdaten für die Analyse von Aufschlusslösungen von Bauprodukten	26
Literaturhinweise	32

Tabellen

Tabelle 1 — Typische Werte für die Wiederholpräzision und Vergleichpräzision des Medians . .	18
Tabelle A.1 — Präzisionsdaten für Eluate aus monolithischer Kupferschlacke	22
Tabelle A.2 — Präzisionsdaten für Eluate aus zementstabilisierter Kohleflugasche	22

Tabelle A.3 — Präzisionsdaten für Eluate aus Porenbeton	23
Tabelle A.4 — Präzisionsdaten für Eluate aus zerkleinerter Kupferschlacke	23
Tabelle A.5 — Präzisionsdaten für Eluate aus recyceltem Beton	24
Tabelle A.6 — Präzisionsdaten für Eluate aus zerkleinertem Mauerwerk	25
Tabelle A.7 — Leistungskennwerte für die Analyse von Eluaten in Übereinstimmung mit prEN 16637-2 und prEN 16637-3	26
Tabelle A.8 — Präzisionsdaten für Aufschlusslösungen mit Königswasser aus Porenbeton	27
Tabelle A.9 — Präzisionsdaten für Aufschlusslösungen mit Königswasser aus Kupferschlacke . .	27
Tabelle A.10 — Präzisionsdaten für Aufschlusslösungen mit Königswasser aus zerkleinertem Beton	28
Tabelle A.11 — Präzisionsdaten für Aufschlusslösungen mit Königswasser aus Polyethylen niedriger Dichte	29
Tabelle A.12 — Präzisionsdaten für Aufschlusslösungen mit Königswasser aus Kohleflugasche (QC Werkstoff)	29
Tabelle A.13 — Leistungskennwerte für die Inhaltsanalyse nach Königswasseraufschlusslösungen	31

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17200:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN/TS 17200:2018+AC:2018 ersetzen.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben.

Einleitung

Nach einer ausführlichen Bewertung der verfügbaren Verfahren zur Analyse von Gehalten und Eluaten von Bauprodukten (CEN/TR 16045) wurde festgelegt, dass Multielement-Analysenverfahren gegenüber Verfahren, die für einzelne Elemente oder kleine Gruppen von Elementen entwickelt wurden, Vorrang haben. Das bedeutet, dass bei anorganischen Stoffen für die Analyse von Auszügen, die aus Aufschlüssen oder aus durch Auslaugung erhaltenen Eluaten gewonnen werden, ICP-Verfahren bevorzugt werden.

Diese Norm wurde aus der Arbeit des CEN/TC 400 (project HORIZONTAL) übernommen und ist EN 16171 sehr ähnlich.

Das Ergebnis der Analyse von Werkstoffen, die aufgrund von Überlegungen zur Wiederverwendung/Recycling als Bauprodukte bewertet werden könnten, würde innerhalb der in den jeweiligen Verfahren festgelegten Unsicherheiten liegen und als solche keine zusätzliche Analyse erfordern, wodurch eine zweite Prüfung vermieden wird.

ANMERKUNG 1 Ein ähnliches Verfahren wurde für die Bestimmung von Elementen in Aufschlusslösungen mit Königswasser (EN ISO 54321) für die folgenden Matrizen validiert: Kommunaler Schlamm, Industrieschlamm, Schlamm aus der Elektronikindustrie, Schlamm aus der Druckfarbenindustrie, Klärschlamm, Bioabfall, Kompost, kompostierter Schlamm, landwirtschaftliche Böden, mit Schlamm angereicherte Böden, Abfälle, Flugasche aus der städtischen Müllverbrennung („oxidierte“ Matrix), Bodenasche aus der städtischen Müllverbrennung („Silikat“-Matrix), Schlamm aus der Tintenverbrennung (organische Matrix), Schlamm aus der Elektronikindustrie („metallische“ Matrix), BCR 146R (Klärschlamm), BCR 176 (Asche aus der städtischen Müllverbrennung)

ANMERKUNG 2 Ein ähnliches Verfahren wurde für die Bestimmung von Elementen in Aufschlüssen mit Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO₃) und Tetrafluoroborsäure (HBF₄) oder Fluorwasserstoffsäure (HF) (EN 13656) für die folgenden Matrizen validiert: Asche aus der städtischen Müllverbrennung (BCR176/BCR176R), Schlamm aus der Druckfarbenindustrie (organische Matrix), Schlamm aus der Elektronikindustrie („metallische“ Matrix), Sediment, Flugasche aus der Kohleverbrennung, Stahlschlacke, Kupferschlacke, Flugasche aus der städtischen Müllverbrennung („oxidierte“ Matrix), Bodenasche aus der städtischen Müllverbrennung („silikatische“ Matrix), Klärschlamm (BCR 146R).

Dieses Dokument ist Teil eines modularen horizontalen Ansatzes, der im CEN/TC 351 übernommen wurde. „Horizontal“ bedeutet, dass die Verfahren für ein breites Sortiment an Baustoffen und Produkten mit bestimmten Eigenschaften verwendet werden können. „Modular“ bedeutet, dass sich eine unter diesem Ansatz entwickelte Prüfnorm bei der Beurteilung einer Eigenschaft auf einen bestimmten Schritt und nicht auf die gesamte Messkette (von der Probenahme bis zu Analysen) bezieht. Dieser Ansatz hat die Vorteile, dass Module ohne Gefährdung der genormten Messkette durch bessere Module ersetzt werden können und doppelte Arbeit in unterschiedlichen Technischen Komitees für Produkte weitgehend vermieden wird.

Die Module, die sich auf die im CEN/TC 351 entwickelten Normen beziehen sind in CEN/TR 16220 festgelegt, in dem zwischen den Modulen unterschieden wird. Dieses Dokument gehört zum analytischen Schritt.

Die Nutzung modularer horizontaler Normen impliziert auch die Erstellung von Prüfschemata. Vor der Durchführung einer Prüfung eines bestimmten Bauprodukts zur Bestimmung einzelner Merkmale muss zunächst ein Protokoll entwickelt werden, in dem die anforderungsgerechten Module ausgewählt und als Grundlage für das gesamte Prüfverfahren zusammengestellt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt die Analysenverfahren für die Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelementen in Königswasser und Salpetersäureaufschlusslösungen sowie Eluat von Bauprodukten durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS) fest. Sie bezieht sich auf die folgenden 67 Elemente:

Aluminium (Al), Antimon (Sb), Arsen (As), Barium (Ba), Beryllium (Be), Bismut (Bi), Blei (Pb), Bor (B), Cadmium (Cd), Calcium (Ca), Cäsium (Cs), Cer (Ce), Chrom (Cr), Cobalt (Co), 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), 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), Ytterbium (Yb), Yttrium (Y), Zink (Zn), Zinn (Sn) und Zirkonium (Zr).

ANMERKUNG 1 Bauprodukte umfassen z. B. mineralische Produkte (S), bituminöse Produkte (B), Metalle (M), Holzprodukte (W), Kunststoffe und Gummi (P), Dichtstoffe und Kleber (A), Farben und Beschichtungen (C), siehe auch CEN/TR 16045 [1].

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

ANMERKUNG 2 Die Nachweisgrenze der meisten Elemente wird durch deren natürliche Häufigkeit, Ionisationsverhalten, Häufigkeit von Isotop(en), die frei von isobaren Interferenzen sind, und durch Kontamination (z. B. durch Handhabung und Luftübertragung) beeinflusst. Handhabungsbedingte Kontaminationen sind in den meisten Fällen von größerer Bedeutung als luftgetragene Kontaminationen.

Die Nachweisgrenze wird höher ausfallen, wenn bei der Bestimmung Interferenzen möglich sind (siehe Abschnitt 6) oder Memoryeffekte auftreten (siehe z. B. EN ISO 17294-1:2006).

Die in diesem Dokument beschriebenen Verfahren sind für Bauprodukte geeignet und sind für die in Anhang A aufgeführten Produkttypen validiert.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

prEN 16637-2, *Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung*

prEN 16637-3, *Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Teil 3: Horizontale Perkulationsprüfung im Aufwärtsstrom*

EN 16687:2015, *Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Terminologie*

prEN 17196, *Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Königswasser-Aufschluss zur anschließenden Analyse von anorganischen Stoffen*

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 16687:2015 und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Aufschlusslösung

Lösung, die beim Säureaufschluss einer Probe entsteht

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.8]

3.2

Eluat

Lösung, die durch eine Auslaugprüfung erhalten wird

[QUELLE: EN 16687:2015, 4.2.7]

3.3

Analyt

Bestimmungsgröße

Element, Ion oder Verbindung, das/die mit einer analytischen Methode bestimmt werden soll

[QUELLE: EN 16687:2015, 4.1.11]

3.4

Probe

Teilmenge eines Materials, die aus einer größeren Materialmenge ausgewählt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Art und Weise der Auswahl der Probe muss in einem Probenahmeplan beschrieben sein.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Begriff „Probe“ wird oft mit einer Vorsilbe versehen (z. B. Laborprobe, Untersuchungsprobe), um den Probentyp und/oder den bestimmten Schritt bei der Probenahme anzugeben, auf den sich das erhaltene Material bezieht.

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.1.5]

3.5

Laborprobe

Probe oder Teilprobe(n), die dem Labor zugesandt oder von diesem erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn die Laborprobe durch Teilen, Schneiden, Sägen, Kernbohren, Mischen, Trocknen, Mahlen, Aushärten oder durch Kombination dieser Arbeitsschritte weiter vorbereitet wird, ist das Ergebnis die Untersuchungsprobe. Wenn keine Vorbereitung der Laborprobe erforderlich ist, entspricht die Laborprobe der Untersuchungsprobe. Der Untersuchungsprobe wird für die Durchführung der Prüfung/Analyse oder zur Vorbereitung eines Prüfstücks eine Prüfmenge entnommen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Laborprobe ist die letzte Probe aus Sicht der Probenahme, jedoch die Ausgangsprobe aus Sicht des Labors.

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.1]

3.6

Untersuchungsprobe

Analyseprobe

Probe, die aus der Laborprobe hergestellt wird und aus der Prüfmengen für die Prüfung oder Analyse entnommen werden

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.2]

3.7

Prüfmenge

Untersuchungsmenge

aus der Untersuchungsprobe zur Prüfung/Analyse entnommene Menge, üblicherweise von bekannter Masse oder bekanntem Volumen

BEISPIEL 1 Ein Sack mit Gesteinskörnung wird dem Labor geliefert (die Laborprobe). Eine bestimmte Menge der Gesteinskörnung wird für Prüfzwecke getrocknet, woraus die Untersuchungsprobe resultiert. Danach wird die Säule für die Perkolationssprüfung mit einer Prüfmenge der getrockneten Gesteinskörnung gefüllt.

BEISPIEL 2 Ein Stück Bodenbelag wird dem Labor geliefert (die Laborprobe). Zum Zweck des Aufschlusses wird eine bestimmte Menge davon zerkleinert, woraus sich die Untersuchungsprobe ergibt. Von der Untersuchungsprobe wird eine Prüfmenge entnommen, um den Aufschluss durchzuführen. Wenn die Aufschlusslösung danach analysiert wird, z. B. durch ICP-MS, handelt es sich bei der ganzen Menge der Aufschlusslösung um die Untersuchungsprobe und bei der für die Analyse entnommenen Menge um die Prüfmenge.

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.3]

3.8

instrumentelle Nachweisgrenze

IDL

niedrigste Konzentration eines Analyten, die unter Anwendung eines reinen Gerätes in einer Leerprobe mit einer definierten statistischen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Üblicherweise bestimmt als das Dreifache der Wiederholstandardabweichung ($3 \times S_r$), berechnet aus verschiedenen Messungen ($n > 8$) einer Lösung bei einem Durchgang

[QUELLE: EN 16687:2015, 4.1.13]

3.9

Bestimmungsgrenze

BG

niedrigster Wert eines Analyten (Bestimmungsgröße), der mit akzeptabler Richtigkeit und Präzision bestimmt werden kann (üblicherweise bestimmt bei 3-facher Nachweisgrenze der Methode)

[QUELLE: EN 16687:2015, 4.1.14]

3.10

Nachweisgrenze des Verfahrens

MDL, en: method detection limit

niedrigste Konzentration eines Analyten, die mit einem konkreten analytischen Verfahren einschließlich Probenvorbereitung mit einer definierten statistischen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Üblicherweise bestimmt als das Dreifache der Wiederholstandardabweichung ($3 \times S_r$), berechnet aus mehreren Messungen ($n > 8$) verschiedener Matrixlösungen an verschiedenen Tagen, die eine niedrige Konzentration des Analyten enthalten.

[QUELLE: EN 16687:2015, 4.1.12]

4 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen:

FEP	Perfluorethylenpropylen (en: hexafluoroethene propene)
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (en: high-density polyethylene)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (en: inductively coupled plasma)
ICS	Interferenz-Kontrolllösung (en: interference check solution)
IDL	instrumentelle Nachweisgrenze (en: instrumental detection limit)
IEC	Interelement-Korrektur (en: inter-element correction)
BG	Bestimmungsgrenze
MDL	Nachweisgrenze des Verfahrens (Nachweisgrenze) (en: method detection limit)
MS	Massenspektrometrie
OES	Optische Emissionsspektrometrie (en: optical emission spectrometry)
PFA	Perfluoroalkoxyalkane
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid

5 Kurzbeschreibung

Dieses Verfahren beschreibt die Multielement-Bestimmung von Analyten mittels ICPMS in (verdünnten) Salpetersäure oder Königswasserauflösungslösungen. Bei diesem Verfahren werden Ionen gemessen, die in induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma erzeugt wurden. Die in einer Flüssigkeit vorliegenden Analytspezies werden fein zerstäubt und das entstehende Aerosol wird mittels Argon-Gas in das Plasma transportiert. Die im Plasma bei hohen Temperaturen erzeugten Ionen werden vom Plasmagas mitgeführt und über eine Kopplungsstelle in ein Massenspektrometer eingebracht, nach ihren Masse-Ladungs-Verhältnissen sortiert und mit einem Detektor (z. B. einem Kanalelektronenvervielfacher) quantitativ erfasst. Interferenzen müssen bewertet und bei Bedarf entsprechend korrigiert werden. Bei der Korrektur muss auch eine Kompensation hinsichtlich der durch Hintergrund-Ionen des Plasma-Gases, der Reagenzien und Bestandteile der Probenmatrix eingebrachten Interferenzen durchgeführt werden.

6 Interferenzen

6.1 Allgemeines

Detaillierte Informationen zu spektralen und nicht-spektralen Interferenzen werden in EN ISO 17294-1:2006, 6.1, angegeben.

6.2 Spektrale Interferenzen

6.2.1 Interferenzen durch isobare Elemente

Interferenzen durch isobare Elemente treten auf, wenn Isotope anderer Elemente vorliegen, die einen nahezu gleichen Nominalwert für das Verhältnis Masse/Ladung wie das Isotop des Analyten haben und die Auflösung des verwendeten Massenspektrometers nicht ausreicht, um diese Isotope trennen zu können (z. B. ^{114}Cd und ^{114}Sn).

Interferenzen durch isobare Elemente dürfen korrigiert werden, indem der Einfluss des für die Interferenz verantwortlichen Elements berücksichtigt wird. Die für die Korrektur herangezogenen Isotope müssen nach Möglichkeit interferenzfrei sein. Entsprechende Korrekturmöglichkeiten sind häufig in die Gerätesoftware integriert.

6.2.2 Interferenzen durch isobare Moleküle und durch doppelt geladene Ionen

Interferenzen durch isobare Moleküle und doppelt geladene Ionen werden bei der ICP-MS durch Ionen verursacht, die aus mehr als einem Atom bestehen bzw. mehr als eine Ladung tragen. Beispiele sind $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ und $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ Ionen auf dem ^{75}As Signal und $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ Ionen auf dem $^{114}\text{Cd}^+$ Signal. Angaben zu den Häufigkeiten des Auftretens natürlicher Isotope sind in der Literatur vorhanden. Die präzisesten Koeffizienten für ein Gerät werden jedoch aus dem Verhältnis der für eine Standardlösung beobachteten Netto-Signale der Isotope bestimmt.

Die Genauigkeit dieser Arten von Gleichungen basiert auf der Konstanz der für die interferierenden Spezies beobachteten Isotopenverhältnisse. Korrekturen, die auf der Annahme eines konstanten Anteils eines Moleküls im Verhältnis zum „Ausgangs“ion basieren, haben sich nicht als zuverlässig erwiesen, weil z. B. die Oxidgehalte in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen schwanken können. Falls eine Korrektur für ein Oxidion auf dem Verhältnis der Intensitäten von Ausgangs zu Oxidionen basiert, muss die Korrektur durch Verwendung eines geeigneten internen Standards eines Oxids, von dem im Voraus nachgewiesen wurde, dass es zu einem ähnlichen Oxidgehalt führt wie der Interferent, an den Grad der Oxidbildung angepasst werden.

Andere Möglichkeiten zur Korrektur von Interferenzen durch isobare und doppelt geladene Ionen sind der Einsatz eines Gerätes mit Kollisions-/Reaktionszelle oder hochauflösende ICP-MS.

Die Signalstärke des zu bestimmenden Analyten muss um den Beitrag der Interferenzen durch isobare Moleküle und doppelte geladene Ionen korrigiert werden, sofern ihr Einfluss die 3-fache instrumentelle Nachweisgrenze oder die Hälfte der niedrigsten anzugebenden Konzentration überschreiten kann.

6.3 Nicht-spektrale Interferenzen

Physikalische Interferenzen treten im Zusammenhang mit den Vorgängen beim Zerstäuben und Transportprozess 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 Signalunterdrückung oder -verstärkung führen. Gelöste Feststoffe können sich bei pneumatischen Zerstäubern an der Zerstäuberspitze und an den Kernen ablagern.

Es wird empfohlen, den Anteil der gesamten gelösten Feststoffe unter 0,2 % (2.000 g/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, sodass die beiden Elemente durch Matrixveränderungen in ähnlicher Weise beeinflusst werden. Weitere Möglichkeiten zur Verringerung nicht-spektraler Interferenzen sind Matrixangleichung, besonders Angleichen der Säurekonzentration, und die Beimengung von Standards.

Bei Proben mit inakzeptablen physikalischen Interferenzen wird eine signifikante Schwächung des Signals des internen Standards beobachtet (Schwächung auf weniger als 30 % des Signals in der Kalibrierlösung). Üblicherweise wird dieses Problem durch (z. B. 5-faches) Verdünnen der Probe behoben.

7 Reagenzien

Zur Bestimmung von Elementen im Spuren und Ultraspurenbereich müssen die Reagenzien von ausreichender Reinheit sein. Die Konzentration des Analyten oder der interferierenden Substanzen in den Reagenzien und im Wasser muss im Vergleich zu der niedrigsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar gering sein.

7.1 Wasser, mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von nicht mehr als 0,2 mS/m bei 25 °C.

7.2 Salzsäure, molare Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 16 \text{ mol/l}$; Massenkonzentration $\rho \sim 1,4 \text{ g/ml}$.

ANMERKUNG Salpetersäure ist sowohl als $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ ($w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$) und $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42 \text{ g/ml}$ ($w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g/kg}$) erhältlich. Beide sind für die Verwendung in diesem Verfahren geeignet, vorausgesetzt, ihr Gehalt an den zu bestimmenden Analyten ist vernachlässigbar klein.

7.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$, $\rho \sim 1,18 \text{ g/ml}$.

7.4 Einzelelement-Stammlösungen.

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, (gesamt) S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, jeweils mit $c = 10 \text{ mg/l} - 10\,000 \text{ mg/l}$.

Für die Konservierung muss vorzugsweise Salpetersäure verwendet werden, um Interferenzen durch mehratomige Spezies zu minimieren. Bei Bi, Hg, Hf, Mo, Sn, Sb, Te, W und Zr ist möglicherweise die Verwendung von Salzsäure für die Konservierung und den Aufschluss notwendig.

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

Handelsübliche Multielement-Stammlösungen können für den gleichen Zweck verwendet werden.

7.5 Multielement-Stammlösungen.

7.5.1 Allgemeines

In Abhängigkeit vom Anwendungsbereich können verschiedene Multielement-Kalibrierlösungen notwendig sein. Beim Vereinen von Multielement-Kalibrierlösungen müssen generell die chemische Verträglichkeit und die mögliche Hydrolyse der Bestandteile beachtet werden. Es muss darauf geachtet werden, dass chemische Reaktionen verhindert werden (z. B. Ausfällung).

ANMERKUNG 1 In Multielement-Standards kann eine Ausfällung von Ag, Ba oder Pb auftreten; Ag ist nur in hochkonzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure stabil.

Die Multielement-Kalibrierlösungen werden für mehrere Monate als stabil erachtet, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt werden. Dies gilt allerdings nicht für hydrolyseanfällige Multielement-Kalibrierlösungen, insbesondere Lösungen von Bi, Mo, Sn, Sb, Te, W, Hf und Zr.

Quecksilber-Standardlösungen können durch Zugabe von 1 ppm Au in Salpetersäure oder durch Zugabe von Salzsäure (bis zu 0,6 %) stabilisiert werden.

ANMERKUNG 2 Bei Verwendung von Au als Modifikator ist das Gerät nicht für eine präzise Au-Bestimmung geeignet.

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

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

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Se, Zn.

Zur Stabilisierung der Standardlösung A Salpetersäure (7.2) verwenden.

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

Mo, Sb, Sn, W, Zr.

Zur Stabilisierung der Multielement-Standardstammlösung B Salzsäure (7.3) verwenden.

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

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

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

Zur Stabilisierung der Multielement-Standardstammlösung C Salpetersäure (7.2) verwenden.

7.6 Multielement-Kalibrierlösungen.

In einem oder mehreren Schritten Kalibrierlösungen mit der höchsten relevanten Konzentration zubereiten. Falls unterschiedliche Konzentrationen benötigt werden, werden sie auf die gleiche Weise hergestellt.

Die Säuren (7.2 und/oder 7.3) zufügen, um eine gute Angleichung an die Säurekonzentration der Proben zu erreichen.

Wenn die Rückführbarkeit der Werte nicht gegeben ist, wird die Validität durch Vergleich mit einem (rückführbaren) unabhängigen Standard überprüft.

Die Stabilität der verdünnten Kalibrierlösungen prüfen.

7.7 Interne Standardlösung.

Die Verwendung eines internen Standards kann ein geeignetes Verfahren zur Korrektur von nicht-spektralen Interferenzen sein. Die Herangehensweise umfasst die Hinzugabe einer bekannten Menge eines Stoffs zu den Proben- und Kalibrierlösungen. Die Ansprechquoten des Analyten und des internen Standards werden in der Probe und in der Kalibrierlösung gemessen. Die Beobachtung für den internen Standard dient dazu, das Analytsignal in Bezug zur Analytkonzentration zu setzen.

Die Auswahl der Elemente für eine interne Standardlösung richtet sich nach der Problemstellung bei der Analyse. Die Lösung dieses bzw. dieser internen Standards muss den relevanten Massebereich abdecken. Die Konzentrationen der ausgewählten (als interner Standard verwendeten) Elemente müssen in den Aufschlusslösungen der Proben vernachlässigbar gering sein. Die Elemente In, Lu, Re, Ge und Rh haben sich für diesen Zweck als geeignet erwiesen.

Im Allgemeinen liegt eine geeignete Konzentration des internen Standards in Proben- und Kalibrierlösungen bei 10 µg/l bis 50 µg/l (oder optimiert auf ±50 000 Zählimpulse/s bis 100 000 Zählimpulse/s). Bei Verwendung einer Kollisions-/Reaktionszelle können höhere Konzentrationen erforderlich sein.

7.8 Blindwertlösung.

Herstellen der Blindwertlösung durch Ansäuern von Wasser (7.1) bis zu den in den Kalibrierlösungen, Aufschlusslösungen und Eluatn vorliegenden Säurekonzentrationen.

7.9 Verfahrensblindprobe.

Die Verfahrensblindprobe muss alle Reagenzien in den gleichen Volumina beinhalten, wie sie bei der Aufbereitung der Proben verwendet werden. Die Verfahrensblindprobe muss über das gesamte Verfahren hinweg verwendet werden und in der endgültigen Lösung die gleiche Säurekonzentration wie die zur Analyse verwendete Probenlösung aufweisen.

7.10 Optimierungslösung.

Die Optimierungslösung dient zur Massenkalisierung und zur Optimierung der Geräteeinstellungen, z. B. zum Einstellen der maximalen Empfindlichkeit bei gleichzeitiger Minimierung der Bildungsrate für Oxide und doppelt geladene Ionen. Sie muss sowohl Elemente enthalten, die den gesamten Massenbereich abdecken, als auch Elemente, die zu hohen Oxidbildungsrate 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 müssen so ausgewählt werden, dass sich Zählraten von mehr als 10^4 Zählimpulsen je Sekunde ergeben.

7.11 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 Ausgangsreagenzien.

Die Interferenz-Kontrolllösungen müssen alle Interferenzen verursachenden Elemente mit praktischer Relevanz in einer Konzentration enthalten, die in dem für die Proben erwarteten Bereich liegt (siehe auch 12.5). Das Weglassen eines interferierenden Elements ist zulässig, wenn nachgewiesen werden kann, dass sein Einfluss dauerhaft vernachlässigbar ist. In ungewöhnlichen Situationen muss auch die Relevanz der übrigen interferierenden Elemente 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 Aufschlusslösungen auch

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

8 Prüfeinrichtung

8.1 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 (sub-ppb-Bereich) darf kein Glas oder PVC eingesetzt werden. Stattdessen wird empfohlen, Behälter aus PFA, FEP oder Quarz zu verwenden, die mit verdünnter Salpetersäure in hoher Qualität oder heißer, konzentrierter Salpetersäure in einem geschlossenen System gereinigt wurden. Zur Bestimmung von Elementen in einem höheren Konzentrationsbereich sind auch Behälter aus HDPE oder PTFE zum Sammeln der Proben zulässig. Unmittelbar vor Gebrauch müssen alle Glasgeräte gründlich mit verdünnter Salpetersäure (z. B. $w(\text{HNO}_3) = 10\%$) gewaschen und anschließend mehrere Male mit Wasser (7.1) gespült werden.

Bei den meisten Elementen wird die Nachweisgrenze durch eine Kontamination der Blindprobe beeinflusst, was wiederum vorwiegend von den verfügbaren Luftbehandlungseinrichtungen des Labors abhängt.

Der Einsatz von Kolbenhubpipetten ist zulässig und ermöglicht auch die Herstellung von kleineren Volumina der Kalibrierlösungen. Der Einsatz von Dilutoren ist ebenfalls zulässig. Jede Charge von Pipettenspitzen und Einmal-Behältern aus Kunststoff muss auf Verunreinigungen überprüft werden.

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

8.2 Es ist ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma erforderlich, das für eine Multielement- und Isotopenanalyse geeignet ist. Das Spektrometer muss in der Lage sein, einen Massenbereich von 5 m/z (AMU) bis 240 m/z (AMU) mit einer Auflösung von mindestens 1 m_r/z Peakbreite bei 5 % der Peakhöhe (m_r = relative Masse einer Atomart, z = Ladungszahl) abzutasten. Das Gerät darf mit einem konventionellen oder einem Detektionssystem mit erweitertem dynamischem Bereich ausgestattet sein.

8.3 Massendurchflussregler.

In der Zuführung des Zerstäubergases wird die Verwendung eines Massenflussreglers dringend empfohlen. Für das Plasmagas und für das Hilfsgas werden Massenflussregler bevorzugt. Eine gekühlte Zerstäuberkammer (Kalt-Wasser- oder Peltier-Kammer) kann hilfreich sein, um einige Arten von Interferenzen (z. B. durch mehratomige Oxid-Spezies) zu verringern.

ANMERKUNG Das Plasma ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Gasdurchflussmenge. Bei älteren Geräten kann ein Durchflussbegrenzer in Kombination mit erhöhtem Druck für die Einstellung des Durchflusses des Zerstäubers angewendet werden, dadurch wird aber ein interner Standard zwingend erforderlich.

8.4 Zerstäuber mit stufenlos regelbarer Peristaltikpumpe.

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

8.5 Gaszuführung, Argon Gas mit hohem Reinheitsgrad, d. h. > 99,99 % und Reaktionsgas: He, H₂ mit hohem Reinheitsgrad (d. h. > 99,99 %).

8.6 Glasgeräte, z. B. Messkolben, Erlenmeyerkolben und Pipetten.

8.7 Vorratsflaschen für die Stamm-, Standard-, Kalibrier- und Probenlösungen, vorzugsweise hergestellt aus PFA oder FEP.

Zur Bestimmung von Elementen in einem höheren Konzentrationsbereich (> sub ppb) können Flaschen aus Glas, HDPE oder PTFE zur Aufbewahrung der Proben ausreichend sein.

9 Verfahren

9.1 Untersuchungsprobe

Die Untersuchungsprobe ist eine partikelfreie Aufschlusslösung, die nach prEN 17196 gewonnen wurde, oder ein Eluat, das nach prEN 16637-2 oder prEN 16637-3 gewonnen wurde.

9.2 Prüfmenge

Die Prüfmenge kann direkt aus der Aufschlusslösung gewonnen werden oder aus der Untersuchungsprobe entnommen und verdünnt werden, um eine Anpassung an den Messbereich vorzunehmen oder die Matrix zu verdünnen. Die Acidität der Prüfmenge muss der Acidität der Kalibrierlösungen entsprechen.

Es muss sichergestellt sein, dass alle Elemente in nichtflüchtiger Form vorliegen. Flüchtige Spezies müssen in nichtflüchtige Spezies umgewandelt werden, z. B. durch Oxidation von Sulfid mittels Wasserstoffperoxid.

9.3 Einstellung des Geräts

Die Geräteparameter des ICP-MS-Systems in Übereinstimmung mit den Angaben in der Betriebsanleitung des Herstellers einstellen. Eine Anleitung für das Verfahren und die Geräteeinstellung ist in EN ISO 17294-1 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 multivariate Kalibrierverfahren anwenden.

Die Spülzeiten sind in Abhängigkeit von der Länge des Leitungswegs festzulegen; im Fall eines großen Arbeitsbereichs der Massenkonzentrationen der Analyten in den Messlösungen sind längere Spülzeiten vorzusehen.

Die Verwendung eines internen Standards wird empfohlen. Die Lösung des internen Standards (7.7) ist der Interferenz-Kontrolllösung (7.11), allen Multielement-Kalibrierlösungen (7.6), den Blindwertlösungen (7.8) und allen Messlösungen hinzuzufügen. Im Allgemeinen werden das Verdünnen während des Messlaufs und das Vermischen des Probenstroms mit der Lösung des internen Standards mithilfe der peristaltischen Pumpe des Zerstäubers durchgeführt. In diesen Fällen werden die Kalibrierlösungen auf die gleiche Weise wie die Probenlösungen verdünnt.

Die Massekonzentration der Referenzelemente muss in allen Lösungen gleich sein. Eine Massenkonzentration von 10 µg/l bis 50 µg/l (oder optimiert auf ±50 000 Zählpulse/s bis 100 000 Zählpulse/s) ist häufig geeignet.

Etwa 30 min vor der Messung das Instrument auf die Arbeitsbedingungen einstellen.

Vor jeder Messreihe sind die Empfindlichkeit und die Stabilität des Systems zu überprüfen und Interferenzen sind zu minimieren, z. B. durch Verwendung der Optimierungslösung (7.10).

Auflösung und Massenkalkulation sind mit der vom Hersteller geforderten Häufigkeit zu überprüfen.

ANMERKUNG Die ICP-MS bietet exzellente Möglichkeiten für eine Multielement-Bestimmung. Das heißt jedoch nicht, dass alle Elemente bei nur einem Messdurchgang analysiert werden können. Die Empfindlichkeit der Bestimmung hängt von zahlreichen Parametern ab (Zerstäubergasdurchfluss, Hochfrequenzleistung, Linsenspannung, Linsenspannungsmodus usw.). Die optimalen Geräteeinstellungen sind nicht für alle Elemente zugleich erreichbar.

9.4 Kalibrierung

9.4.1 Kalibrierfunktion

Wenn mehr als zwei Konzentrationsstufen, darunter Null, verwendet werden, die lineare Kalibrierfunktion durch eine gewichtete lineare Regression ermitteln.

ANMERKUNG 1 ICP-MS ermöglicht einen großen Messbereich. Die Streuung bei Blindmessungen ist in der Regel deutlich geringer als die Streuung bei vollem Skalenausschlag. Bei einer herkömmlichen linearen Regression wird davon ausgegangen, dass die Streuung über den gesamten Bereich konstant ist. Deswegen liegt ein viel höherer prozentualer Anteil der berechneten Schnittpunkte (Achsenabschnitte) außerhalb des Bereichs, der entsprechend des Streubereichs für die Blindwerte zu erwarten war. Es wird ein von Null abweichender Blindwert errechnet, der aber in Wirklichkeit nicht richtig ist. Bei der gewichteten linearen Regression verläuft die Regressionsgrade zwangsweise durch die Punkte, die eine geringe Streuung haben, sodass sich die für die Schnittpunkte erwartete Streuung ergibt. Leider können viele Datensysteme nicht mit gewichteter Regression umgehen. Eine alternative, allerdings weniger effiziente Herangehensweise ist eine herkömmliche lineare Regression, bei der die Linie zwangsweise durch den Blindwert oder durch Null geführt wird. Die kostengünstigste Variante ist jedoch eine (einfache oder mehrfache) Zweipunktkalibrierung. Wenn die Kalibrierkurven linear sind, wie sie es bei ICP-MS für gewöhnlich sind, ist dieses Verfahren valide und effizient.

Wenn eine gewichtete lineare Regression nicht möglich ist, eine lineare Regression anwenden, bei der die Linie zwangsweise durch den Blindwert oder durch Null geführt wird. Im letzteren Fall durch Durchläufe mit einer Blindprobe regelmäßig überprüfen, ob die Annahme der Abwesenheit eines Blindwerts berechtigt ist.

ANMERKUNG 2 Die gewichtete lineare Regression eignet sich nicht für geringere Elementekonzentrationen.

Eine Zweipunktkalibrierung ist zulässig, wenn die Kalibrierfunktion linear ist, was für gewöhnlich der Fall ist. Mittels einer Kalibrierlösung mit bekannter Verdünnung regelmäßig überprüfen, ob die Annahme der Linearität berechtigt ist.

Statt einer Messung je Konzentrationsstufe können mehrere Messungen durchgeführt werden, um die Unsicherheit der Kalibrierlinie zu verringern.

9.4.2 Kalibrierung durch Beimengung von Standards

Eine bekannte Menge Standardlösung (V_s) des Analyten und eine gleich große Menge der Blindwertlösung (V_b) zwei separaten, aber gleich großen Mengen der Probenlösung (oder ihrer Verdünnung) zugeben. Die Verdünnung minimieren oder entsprechend der aufstockungsbedingten Verdünnung korrigieren. Die Menge der hinzugefügten Standardlösung muss zwischen dem 0,4-fachen und dem 2-fachen der erwarteten Massekonzentration der Probe liegen. Beide Lösungen wie Probenlösung messen. Die „gemessene Konzentration der hinzugefügten Lösung“ als Differenz der Massekonzentrationen der beiden hinzugefügten Probenanteile bestimmen. Das Verhältnis zwischen der „tatsächlichen Konzentration der hinzugefügten Lösung“ und der „gemessenen

nen Konzentration der hinzugefügten Lösung“ als Korrekturfaktor für die anfänglich gemessene Konzentration des Probenanteils verwenden.

9.4.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren

Die Notwendigkeit der Verwendung von Korrekturfaktoren wird während der Verfahrensentwicklung bestimmt. Um Korrekturfaktoren zu bewerten und zu aktualisieren, sind die Interferenz-Kontrolllösungen (7.11) in regelmäßigen Abständen innerhalb eines Messzyklus zu messen.

9.4.4 Veränderliches Isotopenverhältnis

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

9.5 Messung der Probe

Eine oder mehrere Kalibrierlösungen und eine Kalibrierblindlösung verarbeiten.

Die Interferenz-Prüflösung(en) verarbeiten, um die Störungskorrektur zu ermitteln oder auf Anwesenheit von Störungen zu prüfen.

Mindestens alle 25 Proben sowie jeweils zu Beginn und zum Abschluss einen Durchlauf mit einer Kalibrierblindlösung und einer Kalibrierprüflösung durchführen, die von einer unabhängigen Quelle bezogen wurde (7.10).

Alle (z. B.) 50 Proben sowie zum Abschluss eines Durchlaufs eine Interferenz-Prüflösung (ICS) analysieren (7.11).

Alle Proben einschließlich einer oder mehrerer Verfahrensblindproben verarbeiten.

Mindestens eine nach Aufschluss versetzte Probe aus der Reihe verarbeiten, um die Wiederfindungsrate zu überprüfen.

ANMERKUNG Wenn eine Kalibrierung durch Standard-Addition auf alle Proben angewandt wird, entfällt die Überprüfung der Wiederfindungsrate.

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.

Bei jedem Auftreten einer neuen oder ungewöhnlichen Probenmatrix Folgendes prüfen:

- Matrixeffekte durch Verarbeitung der versetzten Probe;
- Matrixeffekte durch Verarbeitung einer fünffach verdünnten Probe;
- Inter-Element-Interferenz unter Analyse einer unterschiedlichen Wellenlänge.

10 Berechnung

10.1 Berechnungen für Aufschlusslösungen von Bauprodukten

Der Massenanteil des Elements im aufgeschlossenen Bauprodukt ist zu berechnen:

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f_a \times 100}{m \times dw} \quad (1)$$

Dabei ist

w der Massenanteil des Elements in der festen Probe, in $\mu\text{g/g}$ oder mg/kg ;

ρ_1 die Konzentration des Elements in der Untersuchungsprobe, in $\mu\text{g/l}$;

ρ_0 die Konzentration des Elements in der Blindprobe, in $\mu\text{g/l}$;

f_a der Verdünnungsfaktor der Messprobe;

m die Masse der aufgeschlossenen Probe, in g;

dw die Trockenmasse der Probe, in %.

10.2 Berechnung für Eluate von Bauprodukten

Die Berechnungen für Eluate sind in prEN 16637-2 bzw. prEN 16637-3 beschrieben.

11 Auswertung der Ergebnisse

Es sind so viele Nachkommastellen anzugeben, wie angesichts der Präzision der Messwerte vertretbar, jedoch nicht mehr als drei signifikante Stellen.

12 Leistungsmerkmale

12.1 Allgemeines

Das Leistungsverhalten dieses analytischen Verfahrens in Bezug auf Wiederholpräzision und Vergleichpräzision wird in Verbindung mit der Validierung von Aufschlussverfahren für Bauprodukte unter Verwendung von Königswasser verifiziert. Die Aufschlusslösung wird in diesem Fall als Validierungsprobe verwendet.

12.2 Blindwert

Das Ergebnis der Prüfung der Blindwertlösung muss weniger als das 3-fache der instrumentellen Nachweisgrenze (IDL) oder das 0,5-fache der niedrigsten anzugebenden Konzentration betragen.

12.3 Prüfung der Kalibrierung

Die zulässige Abweichung muss innerhalb der Grenzen der Qualitätskontrollrichtlinien des Laboratoriums liegen.

12.4 Signal des internen Standards

Wenn das Signal des internen Standards für bestimmte Probenmesslösungen abweicht, wurde entweder ein Fehler bei der Zugabe des internen Standards zu der betroffenen Lösung gemacht oder es ist eine nicht tolerierbare physikalische Interferenz aufgetreten. Es sind neue Lösungen vorzubereiten, wobei darauf zu achten ist, dass die interne Standardlösung korrekt zugegeben wird, und diese sind zu analysieren. Die Probenmesslösungen müssen möglicherweise zusätzlich um das Fünffache verdünnt werden, wenn physikalische Interferenzen aufgetreten sind. Wenn das Signal des internen Standards bei allen Lösungen abweicht, sind die Konen zu reinigen und neu zu kalibrieren.

12.5 Interferenz

Der Beitrag der Interferenzen durch korrigierte isobare, molekulare und doppelt geladene Ionen muss geringer sein als das 0,5-fache der anzugebenden Konzentration. Falls nicht, muss die Nachweisgrenze entsprechend angepasst werden.

Bei Messungen von Matrices mit hoher Salzbelastung muss die Nachweisgrenze der zu bestimmenden Analyte unter Verwendung einer ICS bestimmt werden, die die relevanten interferierenden Elemente enthält.

12.6 Wiederfindung

Zur Prüfung der Wiederfindung müssen ein zertifiziertes Referenzmaterial oder angemessen validierte laborinterne Kontrollproben verwendet werden. Alternativ muss die Wiederfindung der Aufstockung nach dem Aufschluss zwischen 75 % und 125 % liegen oder die Differenz zwischen den Ergebnissen der ursprünglichen Probe und der fünffach verdünnten Probe muss weniger als 20 % betragen, wenn die Konzentration in der 5-fach verdünnten Probe höher ist als das 3-fache der instrumentellen Nachweisgrenze oder als das Doppelte der niedrigsten anzugebenden Konzentration. Die Aufstockkonzentration muss innerhalb der 0,4-fachen bis 2,5-fachen Analytkonzentration liegen. Wenn die Wiederfindung nicht innerhalb dieser Grenzen liegt, muss ein Matrixeffekt vermutet werden.

12.7 Präzision

Die Leistungskenngrößen des Verfahrens stammen aus der Vergleichsvalidierung für anorganische Substanzen [6], die nach der Robustheitsvalidierung [7, 8] durchgeführt wurde. Tabelle 1 enthält die resultierenden typischen Werte für die relativen Wiederhol- und Vergleichstandardabweichungen als deren beobachteten Bereiche. Der typische Wert wird aus den Vergleichsvalidierungsdaten abgeleitet, indem zunächst die Stoffe mit Messwerten, die zu nah an der Nachweisgrenze (zwischen DTL und MQL) liegen, ausgeschlossen und die Zahlen des Medianwerts gerundet werden. In Abschnitt A.1 sind die Ergebnisse der Validierungsarbeiten an Aufschlusslösungen nach Matrix und Substanzen aufgeführt. In Abschnitt A.2 sind die Ergebnisse der Validierungsarbeiten an Eluaten nach Matrix und Substanzen aufgeführt. Die Werte in Tabelle 1 stimmen im Allgemeinen gut mit den Validierungsarbeiten an Eluaten aus zugehörigen Werkstoffen überein (EN 16192:2011, [4], [9] und [10]).

Tabelle 1 — Typische Werte für die Wiederholpräzision und Vergleichpräzision des Medians

Statistische Parameter	Median der Eluatanalyse	Median der Inhaltsanalyse
Relative Wiederholstandardabweichung, %	2	3
Relative Vergleichstandardabweichung, %	11	17

ANMERKUNG 1 Die relative Vergleichstandardabweichung bestimmt die Unterschiede (positiv und negativ), die (mit einer statistischen Zuverlässigkeit von 68 %) zwischen einem Prüfergebnis, das von einem seine eigenen Einrichtungen nutzenden Labor erzielt wurde, und einem anderen Prüfergebnis, das von einem seine eigenen Einrichtungen nutzenden Labor erzielt wurde, auftreten können, wobei beide Prüfergebnisse unter folgenden Bedingungen erhoben wurden: Die Prüfungen werden in Übereinstimmung mit allen Anforderungen dieser Norm durchgeführt und die beiden Laborproben entstammen der gleichen primären Feldprobe und werden mit identischen Verfahren aufbereitet. Die relative Wiederholstandardabweichung bezieht sich auf von demselben Labor erhaltene Messwerte, während alle anderen Bedingungen identisch bleiben. Vergleichsgrenze und Wiederholstandardabweichung gelten nicht für die Probenahme, sondern für alle Maßnahmen, die an der Laborprobe durchgeführt werden, einschließlich ihrer Herstellung aus der primären Feldprobe.

ANMERKUNG 2 Die aus [6] abgeleitete relative Wiederholstandardabweichung und relative Vergleichstandardabweichung in dieser Tabelle sind indikative Werte der erreichbaren Präzision, wenn die Bestimmung der Konzentration von Stoffen in Eluaten, die durch Auslaugung von Bauprodukten gewonnen wurden, in Übereinstimmung mit dieser Norm erfolgt.

ANMERKUNG 3 Es wurde eine begrenzte Anzahl von Werkstoffen und Parametern geprüft. Daraus folgt, dass die Leistungskennwerte für andere Werkstoffe und Parameter außerhalb der Grenzen liegen können, die aus der Validierung der Bestimmung der Konzentration von Stoffen in Eluaten, die durch Auslaugung von Bauprodukten gewonnen wurden, abgeleitet wurden. Bei relativ heterogenen Werkstoffen können die Wiederhol- und Vergleichsgrenze größer sein als die in [6] und in dieser Tabelle angegebenen Werte.

Die vorstehend angeführten Ergebnisse beziehen sich auf die Differenz, die zwischen zwei Prüfergebnissen von zwei Laborproben vorliegen kann, die unter den gleichen Bedingungen erhalten wurden. Wenn auf die Streuung der Werte verwiesen wird, die nach vernünftigen Maßstäben auf den zu messenden Parameter zurückzuführen sein könnten, müssen die oben angegebenen üblichen Werte für die Vergleichpräzision und die beobachteten Wertebereiche der Vergleichpräzision durch 2 dividiert werden, um den dazugehörigen typischen Streugrenzwert und dessen beobachteten Bereich zu erhalten.

13 Prüfbericht

Die vom Prüflabor durchgeführten Arbeiten müssen in einem Bericht festgehalten werden, in dem die Prüfergebnisse und alle sonstigen relevanten Informationen präzise, verständlich und eindeutig wiedergegeben werden.

Jeder Prüfbericht muss mindestens die folgenden Informationen enthalten (EN ISO/IEC 17025, angepasst):

- a) einen Titel (z. B. „Prüfbericht“);
- b) Name und Anschrift des Labors sowie der Ort, an dem die Prüfungen durchgeführt wurden, wenn er von der Anschrift des Labors abweicht;
- c) eindeutige Kennzeichnung des Prüfberichts (z. B. eine Seriennummer) und auf jeder Seite die Seitenzahl und die Gesamtanzahl der Seiten des Berichts;
- d) Name und Anschrift des Kunden;
- e) Verweisung auf dieses Dokument und ergänzende Normen, einschließlich des Jahres der Veröffentlichung;
- f) Kennzeichnung der Prüfspezifikation oder Beschreibung des Analyseverfahrens oder der Vorgehensweise;
- g) eine Beschreibung, den Zustand und eine unmissverständliche Kennzeichnung der Aufschlusslösung oder des Eluats der geprüften Bauprodukte;
- h) Empfangsdatum der Aufschlusslösung oder des Eluats der geprüften Bauprodukte und jeweils Datum der Prüfungsdurchführung(en);
- i) Beschreibung der Probenahme, der Vorbehandlung sowie des Aufschlussverfahrens und der Lagerung, falls relevant;
- j) jegliche Abweichungen, Hinzufügungen oder Ausschlüsse von der Prüfspezifikation sowie sämtliche andere für eine spezifische Prüfung relevante Informationen, z. B. nicht in diesem Dokument festgelegte oder wahlfreie Einzelheiten;
- k) Messungen, Untersuchungen und abgeleitete Ergebnisse nach Abschnitt 11, angemessen unterstützt durch Tabellen, Graphen, Skizzen und Fotos, sowie jegliche festgestellten Fehler;
- l) Angabe zur Messunsicherheit (falls erforderlich) und alle anderen Angaben in Bezug auf die Qualität der Analysedaten;
- m) Name(n), Position(en) und Unterschrift(en) oder ähnliche Angaben zu der/den Person(en), die die technische Verantwortung für den Prüfbericht übernehmen;
- n) eine Angabe, dass die Ergebnisse sich ausschließlich auf die Aufschlusslösung oder das Eluat der geprüften Bauprodukte beziehen.

Die Rückführbarkeit der vom Prüflabor durchgeführten Arbeiten (z. B. Geräte, Arbeitsblätter, Ausdrucke, Formulare mit Probenmassen) muss aufgezeichnet und für mindestens 2 Jahre aufbewahrt werden. Diese Angaben müssen dem Kunden auf Anfrage zur Verfügung stehen.