

	DIN EN ISO 16965	
ICS 13.030.01; 13.080.10	Entwurf	Einsprüche bis 2024-09-12 Vorgesehen als Ersatz für DIN EN 16171:2017-01
Feststoffe in der Umwelt – Bestimmung von Elementen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (ISO/DIS 16965:2024); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16965:2024 Environmental solid matrices – Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (ISO/DIS 16965:2024); German and English version prEN ISO 16965:2024 Matrices solides environnementales – Détermination des éléments en traces par spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) (ISO/DIS 16965:2024); Version allemande et anglaise prEN ISO 16965:2024 Anwendungswarnvermerk Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-07-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt. Weil das beabsichtigte Dokument 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 naw@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 Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin. Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen. Gesamtumfang 55 Seiten DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)		

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN ISO 16965:2024 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-04 AK „Elementanalytik“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

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 EN 16171:2017-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Inhalt von ISO/TS 16965 und EN 16171 wurde zusammengeführt;
- b) der Anwendungsbereich wurde auf behandelte Bioabfälle, Abfälle, Schlämme und Sedimente ausgedehnt;
- c) das Dokument wurde parallel zum CEN gemäß der Wiener Vereinbarung entwickelt;
- d) es wurden Validierungsdaten hinzugefügt:
 - 1) es wurden Wiederholbarkeits- und Reproduzierbarkeitsdaten aus einem von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Jahr 2013 organisierten europäischen Ringversuch hinzugefügt (siehe Anhang A);
 - 2) Wiederholbarkeits- und Vergleichsdaten wurden als Ergebnis des von VITO NV in Mol (Belgien) und Synlab Analytics & Services B.V. in Rotterdam (Niederlande) organisierten europäischen Ringversuchs zur Validierung von EN 13656, Aufschluss mit einem Salzsäure- (HCl), Salpetersäure- (HNO₃) und Tetrafluorborssäure- (HBF₄) oder Flusssäure- (HF) Säuregemisch zur anschließenden Bestimmung von Elementen, gemeldet. Die Validierung wurde an folgenden Matrices durchgeführt: Asche aus der städtischen Müllverbrennung (BCR176/BCR176R), Schlamm aus der Tintenverbrennung (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);
 - 3) Wiederholbarkeits- und Reproduzierbarkeitsdaten wurden als Ergebnis des von VITO NV in Mol (Belgien) und Synlab Analytics & Services B.V. in Rotterdam (Niederlande) organisierten europäischen Ringversuchs zur Validierung von EN ISO 54321, *Boden, behandelte Bioabfälle, Schlämme und Abfälle — Aufschluss der in Königswasser löslichen Fraktion von Elementen*, vorgelegt. Die Validierung wurde für die folgenden Matrizentypen durchgeführt: Kommunalschlamm, Industrieschlamm, Schlamm aus der Elektronikindustrie, Schlamm aus der Druckfarbenindustrie, Klärschlamm, Bioabfall, Kompost, kompostierter Schlamm, landwirtschaftliche Böden, mit Schlamm angereicherte Böden, Abfall Flugasche aus der städtischen Müllverbrennung („oxidierte“ Matrix), Bodenasche aus der städtischen Müllverbrennung („Silikat“-Matrix), Schlamm aus der Druckerei (organische Matrix), Schlamm aus der Elektronikindustrie („metallische“ Matrix), BCR 146R (Klärschlamm), BCR 176 (Asche aus der städtischen Müllverbrennung);

- 4) es wird auf die Daten zur Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit verwiesen, die bei einem vom CEN/TC 351 organisierten europäischen Ringversuch zur Validierung der Norm EN 17200, *Bauprodukte, ermittelt wurden: Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe — Analyse von anorganischen Stoffen in Aufschlüssen und Eluat*en — Analyse mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS).

– Leerseite –

Juli 2024

prEN ISO 16965

Feststoffe in der Umwelt – Bestimmung von Elementen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (ISO/DIS 16965:2024)

Environmental solid matrices – Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (ISO/DIS 16965:2024)

Matrices solides environnementales – Détermination des éléments en traces par spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) (ISO/DIS 16965:2024)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Kurzbeschreibung	7
4 Interferenzen	8
4.1 Allgemeines	8
4.2 Spektrale Interferenzen	8
4.2.1 Isobare elementare Interferenzen	8
4.2.2 Isobare molekulare Interferenzen und Interferenzen durch doppelt geladene Ionen	8
4.2.3 Nicht-spektrale Interferenzen	9
5 Reagenzien	9
6 Geräte	12
7 Durchführung	13
7.1 Untersuchungslösung	13
7.2 Prüflösung	13
7.3 Geräteeinstellungen	13
7.4 Kalibrierung	14
7.4.1 Lineare Kalibrierfunktion	14
7.4.2 Kalibrierung durch Standardaddition	14
7.4.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren	15
7.4.4 Veränderliches Isotopenverhältnis	15
7.5 Messung der Probe	15
8 Berechnung	16
9 Angabe der Ergebnisse	16
10 Leistungsmerkmale	16
10.1 Blindwert	16
10.2 Prüfung der Kalibrierung	16
10.3 Prüfung der Zählrate des internen Standards	17
10.4 Interferenz	17
10.5 Wiederfindung	17
10.6 Verfahrenskennndaten	17
11 Analysenbericht	17
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichspräzision	19
Anhang B (informativ) Ausgewählte Isotope und spektrale Interferenzen für Quadrupol-ICP-MS-Geräte	26
Literaturhinweise	27

Tabellen

Tabelle 1 — Matrices, für die dieses Dokument anwendbar und validiert sind	6
Tabelle A.1 — Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichspräzision für Schlamm	19
Tabelle A.2 — Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichspräzision für Kompost	21
Tabelle A.3 — Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichspräzision für Boden	23
Tabelle B.1 — Beispiele für Korrekturgleichungen bei isobaren Interferenzen	26

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16965:2024) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 16171:2016 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 beinhaltet die folgenden wesentlichen technischen Änderungen im Vergleich zu EN 16171:2016:

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

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16965:2024 wurde von CEN als prEN ISO 16965:2024 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Directives, Teil 1, beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Directives, Teil 2, erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190, *Soil quality*, Unterkomitee SC 3, *Chemical and physical characterization* erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO/TS 16965:2013), die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- Die Inhalte von ISO/TS 16965 und EN 16171 wurden zusammengeführt;
- Der Anwendungsbereich wurde auf behandelte Bioabfälle, Abfälle, Schlämme und Sedimente ausgeweitet;
- Das Dokument wurde parallel zum CEN gemäß der Wiener Vereinbarung entwickelt;
- es wurden Validierungsdaten hinzugefügt:
- Wiederholbarkeits- und Vergleichsdaten wurden aus einem von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Jahr 2013 organisierten europäischen Ringversuch hinzugefügt (siehe Anhang A).
- Wiederhol- und Vergleichsdaten wurden als Ergebnis des von VITO NV in Mol (Belgien) und Synlab Analytics & Services B.V. in Rotterdam (Niederlande) organisierten europäischen Ringversuchs zur Validierung von EN 13656, *Aufschluss mit einem Salzsäure- (HCl), Salpetersäure- (HNO₃) und Tetrafluorborsäure- (HBF₄) oder Fluorwasserstoffsäure- (HF) Säuregemisch zur anschließenden Bestimmung von Elementen*, gemeldet. Die Validierung wurde an folgenden Matrices durchgeführt: Asche aus der städtischen Müllverbrennung (BCR176/BCR176R), Schlamm aus der Tintenverbrennung (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)

- Wiederholbarkeits- und Reproduzierbarkeitsdaten wurden als Ergebnis des von VITO NV in Mol (Belgien) und Synlab Analytics & Services B.V. in Rotterdam (Niederlande) organisierten europäischen Ringversuchs zur Validierung von EN ISO 54321, *Boden, behandelte Bioabfälle, Schlämme und Abfälle — Aufschluss der in Königswasser löslichen Fraktion von Elementen*, vorgelegt. Die Validierung wurde für die folgenden Matrizentypen durchgeführt: Kommunalschlamm, Industrieschlamm, Schlamm aus der Elektronikindustrie, Schlamm aus der Druckfarbenindustrie, Klärschlamm, Bioabfall, Kompost, kompostierter Schlamm, landwirtschaftliche Böden, mit Schlamm angereicherte Böden, Abfall Flugasche aus der städtischen Müllverbrennung („oxidierte“ Matrix), Bodenasche aus der städtischen Müllverbrennung („Silikat“-Matrix), Schlamm aus der Druckerei (organische Matrix), Schlamm aus der Elektronikindustrie („metallische“ Matrix), BCR 146R (Klärschlamm), BCR 176 (Asche aus der städtischen Müllverbrennung)
- es wird auf die Daten zur Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit verwiesen, die bei einem europäischen Ringversuch ermittelt wurden, der vom CEN TC 351 zur Validierung der Norm EN 17200, *Bauprodukte, organisiert wurde: Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe — Analyse von anorganischen Stoffen in Aufschlüssen und Eluat*en — *Analyse mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)*.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Dieses Dokument ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe Anhang A für die Ergebnisse der Validierung für Schlamm, Bioabfall und Böden).

Tabelle 1 — Matrices, für die dieses Dokument anwendbar und validiert sind

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	Kommunaler Klärschlamm Industrieller Klärschlamm Schlämme aus der Elektronikindustrie Schlamm aus Druckfarbenabfällen Klärschlamm
Bioabfall	Kompost Kompostierter Schlamm
Boden	Landwirtschaftliche Böden Mit Klärschlamm angereicherte Böden
Abfall	Flugasche aus der städtischen Müllverbrennung („oxidierte“ Matrix) Schlacke aus der städtischen Müllverbrennung („silikatische“ Matrix) Schlämme aus der Druckfarbenindustrie (organische Matrix) Schlämme aus der Elektronikindustrie („metallische“ Matrix) BCR 146R (Klärschlamm) BCR 176 (Asche aus der städtischen Müllverbrennung)
Sedimente	ISE 859 (Sediment aus de Bilt/Niederlande)

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren fest, nach dem in Aufschlusslösungen von Boden, behandelten Bioabfällen, Schlämmen, und Sedimenten nach Königswasser-, Salpetersäureaufschluss oder einer Mischung aus Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO₃) und Tetrafluorborsäure (HBF₄)/Flusssäure (HF) die folgenden Elemente bestimmt werden:

Aluminium (Al), Antimon (Sb), Arsen (As), Barium (Ba), Beryllium (Be), Bismut (Bi), Blei (Pb), Bor (B), Cadmium (Cd), Caesium (Cs), Calcium (Ca), 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).

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).

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.

Diese Methode ist auch für die Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelementen in Königswasser- und Salpetersäureaufschlüssen und in Eluaten von Bauprodukten anwendbar (EN 17200) [2].

ANMERKUNG Bauprodukte umfassen z. B. Produkte auf Mineralbasis, bituminöse Produkte, Metalle, Produkte auf Holzbasis, Kunststoffe und Kautschuk, Dichtstoffe und Klebstoffe, Farben und Beschichtungen.

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 Arbeitsgebers, angemessene Sicherheits- und Gesundheitsschutzmaßnahmen 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.

2 Normative Verweisungen

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

3 Kurzbeschreibung

Aufschlüsse von Böden, behandelten Bioabfällen, Schlämmen und Sedimenten mit Salpetersäure, Königswasser (siehe EN 16173 und EN ISO 54321) oder Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO₃) und Tetrafluorborsäure

(HBF_4) oder Flusssäure (HF) (EN 13656) 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 Kanalelektronenvervielfacher) quantitativ erfasst.

ANMERKUNG Zur Bestimmung von Zinn ist nur die Extraktion mit Königswasser anwendbar (z. B. EN ISO 54321, EN 13656).

ANMERKUNG Wenn Tetrafluorborsäure (HBF_4) in der Säuremischung verwendet wird, kann Bor nicht bestimmt werden.

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 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 können korrigiert werden, indem der Einfluss des für die Interferenz verantwortlichen Elements berücksichtigt wird (siehe EN ISO 17294-1). 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 B.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 Interferenzen 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-/Reaktionszellentechnologie, die auf die Triple-Quadrupol-Technologie ausgeweitet wurde und einen noch effektiveren Einsatz reaktiver Gase zur Störungs-beseitigung ermöglicht. Die Verwendung von hochauflösendem ICP-MS erlaubt die Auflösung dieser Interferenzen und ebenfalls der Interferenzen durch doppelt geladene Ionen.

Die Empfindlichkeit des zu bestimmenden Analyten muss um den Beitrag korrigiert werden, 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 gering 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 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 eliminiert.

5 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 sollte im Vergleich zu der niedrigsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

5.1 Wasser, Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als $0,1 \text{ mS m}^{-1}$ (entspricht einem spezifischen Widerstand von mehr als $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bei 25°C). Es wird empfohlen, dass das verwendete Wasser aus einer Aufbereitungsanlage stammt, die Reinstwasser mit einem spezifischen Widerstand von mehr als $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ liefert (von den Herstellern von Wasseraufbereitungsanlagen üblicherweise als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ angegeben). Für alle Probenvorbereitungen und Verdünnungen.

5.2 Salpetersäure, HNO_3 , $c(\text{HNO}_3) \approx 15 \text{ mol/l}$, $w(\text{HNO}_3) \approx 65 \text{ \%}$ Masseanteil bis $70 \text{ \%}$ Masseanteil.

5.3 Salzsäure, HCl , $c(\text{HCl}) \approx 12 \text{ mol/l}$, $w(\text{HCl}) \approx 35 \text{ \%}$ Masseanteil bis $37 \text{ \%}$ Masseanteil.

5.4 Tetrafluoroborsäure, (HBF_4) , $c(\text{HBF}_4) \approx 6 \text{ mol/l}$, $w(\text{HBF}_4) \approx 38 \text{ \%}$ Masseanteil bis $48 \text{ \%}$ Masseanteil.

5.5 Fluorwasserstoffsäure, (HF) , $c(\text{HF}) \approx 23 \text{ mol/l}$, $w(\text{HCl}) \approx 40 \text{ \%}$ Masseanteil bis $45 \text{ \%}$ Masseanteil.

5.6 Borsäure, $\text{B}(\text{OH})_3$, fest.

5.7 Borsäure, $[\text{B}(\text{OH})_3]$, Lösung, z. B. Lösung mit $4 \text{ \%}$ Masseanteil.

E DIN EN ISO 16965:2024-08
prEN ISO 16965:2024 (D)

40 g Borsäure (5.6) werden in 1 l Wasser (5.1) gelöst.

5.8 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 $\rho(\text{Element}) = 10 \text{ mg/l}$ bis $10\,000 \text{ mg/l}$.

Für Konservierung sollte vorzugsweise Salpetersäure verwendet werden, um Interferenzen durch chlorhaltige Molekül-Ionen zu minimieren. Für Bi, Hf, Hg, Mo, Sb, Sn, Te, W und Zr kann die Verwendung von Salzsäure zum Konservieren erforderlich sein. Für die Stabilisierung einiger Elemente, z. B. Sb, kann der Zusatz von Flusssäure nötig 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.

5.9 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.

5.10 Multielement-Standardstammlösungen

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

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 z. B. 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 $0,6\%$ Volumenanteil stabilisiert werden.

Die Verwendung von Multielement-Standardstammlösungen mit mehreren Elementen ist zulässig, wenn diese Lösungen stabil sind und die Empfehlungen des Herstellers beachtet werden.

Die folgenden Beispiele für Multielement-Standardlösungen können in Betracht gezogen werden:

- Multielement-Standardstammlösung auf mg/l -Niveau in Salpetersäure, die die folgenden Elemente enthält: 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.
- Multielement-Standardstammlösung auf mg/l -Niveau in Salzsäure, die die folgenden Elemente enthält: Mo, Sb, Si, Sn, W, Zr.
- Multielement-Standardstammlösung auf mg/l -Niveau in Salpetersäure, die folgende Elemente enthält: Ca, Mg, Na, K, P, S.

5.11 Multielement-Kalibrierlösungen

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

Die Säuren (5.2, 5.3, 5.4, 5.5 und/oder 5.7) zufügen, um eine gute Angleichung an die Säurekonzentration der Proben zu erreichen.

Falls die Rückführbarkeit der Werte nicht nachgewiesen wurde, ist die Gültigkeit durch Vergleich mit einem unabhängigen (rückgeführten) Standard zu prüfen.

Die Stabilität der Kalibrierlösungen prüfen.

5.12 Interne Standardlösungen

Interne Standards können entweder jedem Probegefäß einzeln oder online zugefügt werden. Es ist unbedingt erforderlich, dass allen Messlösungen dieselbe Konzentration des internen Standards zugeführt wird. Die folgenden Elemente gehören zu den am häufigsten verwendeten: ^6Li , Be, Sc, Ga, Ge, Y, Rh, In, Cs, Pr, Tb, Ho, Re, Ir, Bi und Th.

Die Auswahl der Elemente für die interne Standardlösung hängt vom jeweiligen analytischen Problem 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 End-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.

ANMERKUNG Für die Bestimmung von Quecksilber (Hg) wird empfohlen, der internen Standardlösung eine Gold (Au)-Lösung in verdünnter HCl zuzusetzen, um eine Endkonzentration von mindestens 50 µg/l in der zu messenden Lösung zu erreichen [$\rho(\text{Au}) \geq 50 \text{ µg/l}$]. Wenn Au bestimmt werden muss, könnte der internen Standardlösung alternativ eine KBrO_3 -Lösung in verdünnter HCl zugesetzt werden, um eine Endkonzentration von mindestens 0,009 mM KBrO_3 in der zu messenden Lösung zu erreichen.

5.13 Blindwertlösung

Die Blindwertlösung herstellen, indem die Säuren (5.2, 5.3, 5.4, 5.5 and/oder 5.7) mit Wasser (5.1) bis zu der gleichen Konzentration verdünnt werden, die in den Kalibrier- und in den Prüflösungen vorhanden ist.

5.14 Blindwert-Prüflösung

Die Blindwert-Prüflösung muss alle Reagenzien in den gleichen Konzentrationen wie die Untersuchungslösung enthalten und während des gesamten Verfahrens auf die gleiche Weise gehandhabt werden wie die Proben. Die Blindwert-Prüflösung enthält in der endgültigen Lösung die gleiche Säurekonzentration wie in der für die Analyse verwendeten Prüflösung.

5.15 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

E DIN EN ISO 16965:2024-08
prEN ISO 16965:2024 (D)

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.

5.16 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 Interferenten mit praktischer Relevanz in einer Konzentration enthalten, die in dem für die Proben erwarteten Bereich liegt (siehe auch 10.4).

Das Weglassen eines Interferenten 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 Interferenten 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 Perfluoralkoxyalkan (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.

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. Jede Charge von Pipettenspitzen und Einmal-Behältern aus Kunststoff muss auf Verunreinigungen überprüft werden.

Für detaillierte Informationen zur Geräteausstattung siehe EN ISO 17294-1.

6.2 Massenspektrometer

Für eine Multielement- und Isotopenanalyse ist ein geeignetes 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/z = 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, TOF-ICP-MS und ICP-MS mit Kollisions-/Reaktionszellen.

6.3 Durchflussregler

In der Zuführung des Gases zum Zerstäuber wird die Verwendung eines Durchflussreglers dringend empfohlen. Für das Plasmagas und für das Hilfsgas vorzugsweise Durchflussregler anwenden. Eine gekühlte Zerstäuberkammer (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. Die Menge der gepumpten Lösung liegt meist zwischen 0,1 ml und 1,0 ml je Minute und typischerweise bei 0,4 ml bis 0,5 ml je Minute.

6.5 Gaszuführung

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

6.5.2 Reaktionsgas, z. B. Helium (He), Wasserstoff (H₂), Sauerstoff (O₂), Ammoniakgas (NH₃) oder Methan (CH₄) mit hohem Reinheitsgrad, d. h. > 99,99 %.

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

Vorzugsweise aus Perfluoralkoxyalkane (PFA) oder Perfluorethylenpropylen (FEP). Für die Bestimmung von Elementen in höheren Konzentrationsbereichen (> 1 µg/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, EN 13656 oder EN ISO 54321 gewonnen wurde.

7.2 Prüflösung

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

Die Säurekonzentration der Kalibrierlösungen muss an die Säurekonzentration der Prüflösung 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

Einstellen der apparativen Parameter des ICP-MS-Systems nach den Anweisungen des Geräteherstellers. Eine Anleitung zur Erstellung der Messmethode und zur Vorbereitung des Geräts ist in EN ISO 17294-1 angegeben.

Die Isotope und die Notwendigkeit für entsprechende Korrekturen festlegen. Für ein Verfahren zur Bestimmung dieser Faktoren, siehe EN ISO 17294-1. Alternativ mehrdimensionale Kalibrierverfahren anwenden.