

Stand: Sept. 2009	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	P-3/1
Bestimmung der Elemente in Wässern mit der ICP-OES (Optische Emissions- spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)		
1 Arbeitsgrundlagen – DIN EN ISO 11885 - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (September 2009) – DIN EN ISO 5667-3 - Wasserbeschaffenheit, Probenahme, Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben (Mai 2004) – DIN 38 402 - A30; Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998) – DIN EN ISO 15587 - 1 - A31; Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser, Teil 1: Königswasser-Aufschluss (Juli 2002) – DIN EN ISO 15587 - 2 - A32; Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser, Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (Juli 2002) – DIN 32645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (November 2008) – DIN 38 402 - A51; Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986) – AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991 Weitere Literatur siehe Abschnitt 8.		
2 Zweck Dieses Merkblatt regelt die "Analytische Qualitätssicherung" (AQS) bei der Bestimmung von Elementgehalten mittels ICP-OES. Das Merkblatt besitzt neben wässrigen Medien ebenfalls Gültigkeit für die Analyse von Aufschlusslösungen und Extrakten fester Proben. Gegebenenfalls können auch nicht in der Norm genannte Elemente mit diesem Verfahren bestimmt werden. Das Merkblatt beinhaltet Ergänzungen zur Norm DIN EN ISO 11885 und gibt Hinweise zur praktischen Durchführung.		
3 Gerätschaften und deren Reinigung Als Materialien zur Aufbewahrung von Standardlösungen und Proben haben sich je nach Aufgabenstellung und Anwendungsbereich Gefäße aus Kunststoff (z.B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxy (PFA)) sowie Quarzglas bewährt. Es ist darauf zu achten, dass die eingesetzten Gefäße eine möglichst glatte, geschlossene Oberfläche (keine Kratzer) aufweisen. Dies gilt insbesondere für Quarz, PE und PP. Hier können durch Wechselwirkungen der zu bestimmenden Parameter mit der Gefäßwand Verfälschungen des Analysenergebnisses hervorgerufen werden. Flaschen mit Schraubverschlüssen sind solchen mit Schliffen vorzuziehen. Für die Vorbehandlung der zur Probenvorbereitung verwendeten Gefäße und Gerätschaften wird auf die DIN EN ISO 11885 verwiesen.		

Die Reinigung der Probenahmegefäße und Probenflaschen erfolgt nach der DIN EN ISO 5667-3, Abschn. 3.2.3.1. Bei Einsatz von Laborspülmaschinen zur Vorreinigung sollte in jedem Fall vor dem weiteren Gebrauch eine spezifische Reinigung erfolgen. Es hat sich bewährt, die Gefäße über Nacht mit 10 %iger Salpetersäure von p.A.-Qualität stehen zu lassen und anschließend mehrmals mit Reinstwasser zu spülen.

Anmerkung 1: *Es wird empfohlen, für die verschiedenen Matrices separate Flaschensätze zu verwenden. Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen kann es sinnvoll sein, jeder Messstelle einen separaten Flaschensatz zuzuordnen.*

4 Probenahme und Konservierung

Es sind gereinigte, metallfreie Probenahmegeräte und Probenflaschen zu verwenden. Die Blindwerte der Probenflaschen sind, insbesondere bei erstmaligem Einsatz, stichprobenartig zu überprüfen. Die Ergebnisse der Prüfungen sind zu dokumentieren [2].

Um mögliche Kontaminationen während der Probenahme und des Transportes festzustellen, ist in begründeten Fällen eine Feldblindprobe zu nehmen, zu vermessen und zu dokumentieren. Dazu wird Reinstwasser aus dem Labor, dessen Blindwert geprüft wurde, vor Ort wie eine natürliche Probe behandelt und allen Verfahrensschritten unterworfen, einschließlich der möglichen Filtration über Membranfilter. Transport, Lagerung und Messung erfolgen gemeinsam mit den gleichzeitig entnommenen Proben.

Beinhaltet der Probenahmeauftrag eine Vor-Ort-Filtration (z.B. über 0,45µm-Filtermaterial), ist insbesondere die Blindwertfreiheit des Filtermaterials durch ausreichendes Spülen (evtl. mit Vorversuchen zu ermitteln) sicherzustellen. Erfolgt die Filtration routinemäßig, kann sich die Frequenz der Feldblindprobe an den Chargen des verwendeten Filtermaterials orientieren.

Die Proben werden gemäß der Norm DIN EN ISO 11885 in Verbindung mit DIN EN ISO 5667-3 konserviert.

5 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung erfolgt gemäß den Angaben der Norm. Gekühlte Proben müssen vor der Bearbeitung auf Raumtemperatur gebracht werden.

Eine Aliquotierung erfolgt nach DIN 38 402-A 30. Dabei ist darauf zu achten, dass eine Kontamination der Originalprobe vermieden wird.

Gestattet die Art der Probe wegen ihrer Inhomogenität keine Aliquotierung, so ist die gesamte Probe aufzuschließen.

Ist bei inhomogenen Proben eine Behandlung in der oben beschriebenen Weise nicht möglich, so ist Rücksprache mit dem Auftraggeber zu halten und ein entsprechender Hinweis im Analysenbericht zu geben.

Für den Aufschluss wässriger Proben wird auf die Normen DIN EN ISO 15587-1, DIN EN ISO 15587-2 sowie auf die einschlägigen Hinweise in der Norm DIN EN ISO 11885 verwiesen.

Anmerkung 2: *Aufschlussversuche mit realen Proben zeigten, dass bei Anwendung des Mikrowellenaufschlusses im geschlossenen System in der Regel eine bessere Erfassung der gebundenen Analyten erzielt wird. Dies gilt auch für die Elemente Antimon, Zinn, Wolfram und Zirkonium.*

6 Durchführung

Das jeweilige Analysengerät ist entsprechend den Anweisungen der Gerätehersteller zu optimieren.

Vor Beginn der Messungen sind die Intensitäten über den erforderlichen Wellenlängenbereich mit einer geeigneten Kontrolllösung zu überprüfen, ggf. nachzubessern und zu dokumentieren.

Die arbeitstägliche Kalibrierung erfolgt mit einer Blindwertlösung und mindestens einer Standardlösung, deren Konzentration am oberen Ende des Arbeitsbereiches liegt. Eine Überprüfung der Kalibrierung mit einer Standardlösung im mittleren Arbeitsbereich ist erforderlich und muss nach jeder zehnten Probe wiederholt werden.

Beispiele für Kalibrierstandards sind in der DIN EN ISO 11885 angegeben. Alternativ sind geeignete Kalibrierlösungen auch im Handel erhältlich oder können je nach Aufgabenstellung selbst aus Einzelementstandards hergestellt werden.

Je nach Aufgabenstellung sollten die Kalibrierstandards eine ähnliche Matrix wie die zu messenden Proben enthalten.

Eine Prüfung der Blindwerte in regelmäßigen Abständen, z. B. nach jeder zehnten Probe, ist erforderlich.

Zur Erkennung und Beseitigung von Störungen bei der ICP-OES-Analytik wird verwiesen auf:

- DIN EN ISO 11885
- Angaben der Gerätehersteller
- Literatur (Abschnitt 8)

7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätskontrolle sind in der Tabelle im Anhang zusammengestellt.

Laborintern sind für jeden Messplatz

- bei Neuaufstellung,
- nach wesentlichen Änderungen am Messplatz,
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens,
- mindestens 1x jährlich

und für jede Mitarbeiterin bzw. jeden Mitarbeiter, besonders bei Neueinstellungen oder Neueinweisungen, folgende Arbeiten durchzuführen:

- 10-Punkt-Kalibrierung im niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich nach DIN 38402-A51,
- Berechnung des Verfahrensvariationskoeffizienten (V_{XO}),
- Vergleich der errechneten V_{XO} -Werte mit der "Prüfgröße PG" von 3,33 % [5].

Entscheidung: $V_{XO} < PG = 3,33 \%$ - Methode wird beherrscht,

$V_{XO} > PG = 3,33 \%$ - Methode wird nicht beherrscht.

Bei Eintreten des letzten Falles muss die Ursache gesucht und beseitigt und die Kalibrierung wiederholt werden.

Arbeitstäglich sind für alle routinemäßig zu bestimmenden Elemente Mittelwertkontrollkarten/-zielkarten mit einer von den Kalibrierstandards unabhängig hergestellten Kontrolllösung oder zertifiziertem Referenzmaterial über das Gesamtverfahren zu führen (Qualitätsziel: Ausschlussobergrenze (AO) $\leq 10\%$).

Für seltener bestimmte Elemente, Störelemente etc. kann die Überprüfung des Messergebnisses bei Bedarf mit einem der in Kapitel 7.3 angegebenen Verfahren erfolgen.

Arbeitstäglich sind für ausgewählte routinemäßig bestimmte Elemente Spannweitenkontrollkarten/-zielkarten zu führen (Qualitätsziel: Ausschlussobergrenze (AO) $\leq 15 \%$). Die Auswahl dieser Parameter orientiert sich danach, ob sie repräsentativ, relevant oder besonders problematisch für die entsprechende Untersuchung sind. Werden die Mittelwertkontrollkarten/-zielkarten mit zertifiziertem Referenzmaterial geführt, das repräsentativ für die zu untersuchende Probenmatrix ist, kann auf Spannweitenkontrollkarten verzichtet werden.

Bei Elementen, bei denen erfahrungsgemäß mit Blindwertbefunden zu rechnen ist (z.B. Bor, Aluminium, Eisen, Zink) kann es darüber hinaus erforderlich sein, diese Blindwerte in einer Blindwertkontrollkarte/-zielkarte zu dokumentieren.

Zur Überprüfung der Richtigkeit von Analysenergebnissen sind Referenzmaterialien (möglichst zertifiziert) einzubeziehen. Bezugsadressen: siehe Anhang.

7.2 Externe Qualitätskontrolle

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist teilzunehmen. Qualitätsziele hierfür werden von den Veranstaltern festgelegt.

7.3 Absicherung der Ergebnisse

Zur Absicherung des Analysenergebnisses können eine Reihe von Maßnahmen ergriffen werden, z.B.:

- Messung von Standard- und Blindwertlösungen nach jeder zehnten Probe
- Messung mit internem Standard
- Messung auf einer anderen Element-Wellenlänge
- Durchführung von Doppelbestimmungen, tolerierbare Abweichungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Matrix: $\leq 20 \%$
- Messung von Verdünnungen zur Prüfung von Matrixeinflüssen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Konzentration: $\leq 20 \%$
- Messung mit Standardaddition [6]
- Messung mit einer anderen geeigneten Analysenmethode

8 Literatur

[1] Normen

- DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Dezember 1995)
- DIN 38 402 - A 11a; Probenahme von Abwasser (Vornorm; DEV 60. Lieferung 2004)
- DIN 38 402 - A 12; Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 13; Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- DIN 38 402 - A 14; Probenahme von Roh- und Trinkwasser (März 1986)
- DIN 38 402 - A 15; Probenahme aus Fließgewässern (Juli 1986)
- DIN 38 402 - A 19; Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988)
- DIN 38 402 - A 20; Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
- DIN V ENV ISO 13530 – A60; Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (Oktober 1999)

[2] W. Büttner, J. Dahmen, N. Harder, J. Heckenkamp,
Kontamination bei der Probenahme ultrareiner Chemikalien, GIT Fachz. Lab. 11/93, 992

[3] A. Montaser, D. W. Golightly,
Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH (Weinheim, 1987), 361

[4] J. Nölte, ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Wiley-VCH (Weinheim, 2002)

[5] D. Rinne und W. Leger,
Qualitätsziele für die Schwermetallbestimmungen mit spektroskopischen Methoden,
Vom Wasser 74, 91 (1990).

[6] DIN 32633; Verfahren der Standardaddition (Dezember 1998)

AQK-Maßnahme	Medium	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Ermittlung der Verfahrens- erkennungsgrößen nach DIN 38 402 - A 51	Standardlösung	◆ Einübungsphase ◆ wesentliche Änderungen der Versuchsbedingungen; ◆ mind. 1 mal jährlich	$V_{X0} < 3,33 \%$	◆ niedrigster anzustrebender Arbeitsbereich ◆ innerhalb einer Dekade (=Zehnerpotenz) ◆ Äquidistanz der Kalibrierkonzentrationen
Mittelwert- kontrollkarte/-zielkarte	Kontrolllösung, unab- hängig hergestellt; alternativ: zertifiziertes Referenzmaterial	◆ in jeder Serie ◆ mindestens arbeitstäglich	Verfahren in Kontrolle (s. Kap. 7.1)	siehe Merkblatt A-2 AO $\leq 10\%$
Spannweiten- kontrollkarte/-zielkarte bei ausgewählten Ele- menten	Originalprobe	◆ in jeder Serie ◆ mindestens arbeitstäglich	Verfahren in Kontrolle (s. Kap. 7.1)	siehe Merkblatt A-2 AO $\leq 15\%$
Blindwertkontrolle: ggf. Kontrollkarte/Ziel- karte bei ausgewählten Elementen	Blindwertlösung	◆ problemorientiert ◆ bei blindwertbehafteten Elementen in jeder Serie	Verfahren in Kontrolle	
Wiederfindungskontrolle	aufgestockte Probe	bei Bedarf	WFR 90 - 110 %	
Feldblindprobe bei ausgewählten Elementen	Reinstwasser	bei Bedarf	Keine merkliche Beeinflus- sung des Analysenergebnisses	Minimierung des Feldblindwertes ist anzustreben

Tabelle 1: Maßnahmen zur Internen Qualitätskontrolle

Anhang 1**Bezugsadressen für Referenzmaterialien sind u.a.:**

- Fa. Breitländer
Eichproben + Labormaterial GmbH
Hans-Sachs-Str. 12
D-59077 Hamm
Internet: <http://www.breitlander.com/>
email: mail@breitlander.com
- LGCPromochem GmbH
Mercatorstr. 51
D-46485 Wesel
Internet: <http://www.lgcpromochem.com>
email: de@lgcpromochem.com
- Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM),
Reference Materials Unit,
Retieseweg 111
B-2440 Geel, Belgien
Internet: <http://www.irmm.jrc.be>
email: jrc-irmm-rm-sales@ec.europa.eu
- Standard Reference Materials Program
National Institute of Standards and Technology (NIST)
100 Bureau Drive, Stop 2322
Gaithersburg, MD 20899-2322, USA
Internet: <http://www.nist.gov/srm>
email: srminfo@nist.gov