

Oktober 2018	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 (E 22); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (September 2009)
- DIN EN ISO 5667-3 (A 21); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (März 2013)
- DIN EN ISO 15587-1 (A 31); Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 1: Königswasser-Aufschluss (Juli 2002)
- DIN EN ISO 15587-2 (A 32); Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (Juli 2002)
- DIN 32645; Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (November 2008)
- DIN 38402-51 (A 51); Kalibrierung von Analysenverfahren – Lineare Kalibrierfunktion (Mai 2017)
- DIN ISO 8466-2 (A 44); Wasserbeschaffenheit – Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten – Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades (Juni 2004)
- DIN 38402-60 (A 60); Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (Dezember 2013)
- LAWA-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 (E 22) 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, HDPE), Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxy-Polymer (PFA)) sowie Quarzglas bewährt.

P-3/1	Bestimmung der Elemente in Wässern mit der ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)	Oktober 2018
--------------	---	--------------

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 Schlifffen vorzuziehen.

Häufig werden für den Spurenbereich Einweg-Gefäße aus den oben aufgeführten Materialien benutzt. Diese benötigen keine besondere Vorbehandlung, wenn nachgewiesen wurde, dass die Kontamination mit den zu bestimmenden Elementen durch das eingesetzte Material vernachlässigbar ist.

Bei Mehrfachnutzung von Gefäßen für die Trink-, Oberflächen-, Grund- und Regenwasserprobenahme wird auf Grund der Kontaminationsgefahr die alleinige Reinigung in Laborspülmaschinen nicht empfohlen.

Werden Laborspülmaschinen zur Vorreinigung eingesetzt, sollte in jedem Fall vor dem weiteren Gebrauch der Gefäße eine für das Untersuchungsziel geeignete spezifische Reinigung erfolgen. Es ist darauf zu achten, dass in der verwendeten Laborspülmaschine keine Reinigung von besonders kontaminierten Gerätschaften erfolgte.

Grundsätzlich sind die verwendeten Gefäße auf Kontaminationen zu überprüfen. Die Blindwerte der Probenflaschen sind, insbesondere bei erstmaligem Einsatz, stichprobenartig zu ermitteln und zu dokumentieren. Die Gefäße müssen in einer kontaminationsfreien Laborumgebung gelagert werden.

4 Probenahme und Konservierung

Es sind gereinigte, metallfreie Probenahmegeräte zu verwenden.

In begründeten Fällen ist eine Feldblindprobe zu entnehmen, zu vermessen und zu dokumentieren, um mögliche Kontaminationen während der Probenahme und des Transportes festzustellen. 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 (vgl. auch spezifische LAWA-AQS-Merkblätter P-8.1 bis P-8.5 zur Probenahme).

Beinhaltet der Probenahmeauftrag eine Vor-Ort-Filtration (z. B. über 0,45 µm-Membranfilter), 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 (E 22) in Verbindung mit DIN EN ISO 5667-3 (A 21) 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 38402-30 (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.

Oktober 2018	Bestimmung der Elemente in Wässern mit der ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)	P-3/1
-----------------	---	--------------

Für den Aufschluss wässriger Proben wird auf die Normen DIN EN ISO 15587-1 (A 31), DIN EN ISO 15587-2 (A 32) sowie auf die einschlägigen Hinweise in der Norm DIN EN ISO 11885 (E 22) verwiesen.

6 Durchführung

Das jeweilige Analysengerät ist entsprechend den Anweisungen des Geräteherstellers zu optimieren. Die Auswahl von geeigneten Analysenwellenlängen für die zu bestimmenden Parameter ist abhängig vom Untersuchungsziel und der zu bestimmenden Matrix.

Vor Beginn der Messungen sind die Intensitäten über den erforderlichen Wellenlängenbereich mit einer geeigneten Kontrolllösung zu überprüfen und ggf. nachzubessern und das Analysengerät auf Blindwertkontaminationen zu überprüfen.

Die Kalibrierung erfolgt in Abhängigkeit von den jeweiligen spezifischen Anforderungen mit geeigneten Kalibrierstrategien gemäß DIN 38402-51 (A 51). Für spezifische Anwendungen kann die Wahl einer nichtlinearen Kalibrierfunktion zweiten Grades geeignet sein. In diesem Falle sind die Anforderungen der DIN ISO 8466-2 (A 44) zu beachten.

Da die verfügbaren Messgeräte die Wahl eines weiten linearen Arbeitsbereichs, z. T. über mehrere Dekaden, ermöglichen, wird im Folgenden insbesondere die Vorgehensweise bei Anwendung einer linearen Kalibrierfunktion beschrieben.

Die arbeitstägliche Kalibrierung im linearen Messbereich erfolgt mit einer Blindwertlösung und mindestens einer Standardlösung, deren Konzentration am oberen Ende des Arbeitsbereiches liegt.

Eine Überprüfung der Blindwerte mit einer Blindwertlösung und die Überprüfung der Kalibrierung mit einer unabhängigen Standardlösung im mittleren Arbeitsbereich ist in regelmäßigen Abständen, z. B. nach jeder 10. bis 15. Probe sowie am Ende einer Messreihe erforderlich. Alle Lösungen müssen hinsichtlich ihrer Säurekonzentration den zu analysierenden Proben angepasst sein.

Beispiele für Kalibrierstandards sind in der DIN EN ISO 11885 (E 22) angegeben. Alternativ sind geeignete Kalibrierlösungen auch im Handel erhältlich oder können je nach Aufgabenstellung selbst aus Einzelelementstandards hergestellt werden.

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

- DIN EN ISO 11885 (E 22)
- Angaben der Gerätehersteller (Gerätehandbuch)
- Literatur (Abschnitt 8)

7 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätssicherung (AQS)

7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätssicherung sind in der Tabelle 1 im Anhang zusammengestellt.

Laborintern sind für jeden Messplatz

- zur Verifizierung/Validierung des Analysenverfahrens,
- nach wesentlichen Änderungen am Messplatz,
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens,
- in den festgelegten Abständen

P-3/1	Bestimmung der Elemente in Wässern mit der ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)	Oktober 2018
--------------	---	---------------------

folgende Arbeiten durchzuführen:

- ❖ Abschätzung des linearen Messbereichs und Festlegung des Kalibrierbereichs gemäß DIN 38402-51 (A 51). Die Prüfung des linearen Arbeitsbereiches erfolgt durch die Ermittlung der Punkt-zu-Punkt-Steigung (siehe auch Abschnitt 6.3.2 der DIN 38402-51 (A 51)).

Die tolerierbare Abweichung der Punkt-zu-Punkt-Steigung vom Steigungsmedian liegt in der Regel bei maximal 10 %, in begründeten Ausnahmefällen kann diese Grenze überschritten werden. Der lineare Messbereich endet an dem Punkt, an dem eine Überschreitung der tolerierbaren Abweichung der Punkt-zu-Punkt-Steigung vom Steigungsmedian vorliegt und ein systematischer Trend der Abweichung erkennbar ist.

Diese Prozedur ist in Abständen von maximal 3 Jahren zu wiederholen.

- ❖ Prüfung von Matrixstörungen durch Analyse von zertifizierten Matrix-Referenzmaterialien mindestens jährlich (Qualitätsziel: Tolerierbare Abweichung vom zertifizierten Gehalt in der Regel $\leq 10\%$) oder durch Aufstockung repräsentativer realer Proben (Qualitätsziel: Wiederfindung der Aufstockung in der Regel zwischen 80 und 110%).
- ❖ Schätzung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze sowie Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze gemäß DIN 38402-60 (A 60), Kap. 6.3.

Die Verifizierung der Berichtsbestimmungsgrenzen wird mindestens jährlich unter den gleichen Bedingungen wie die Analytik der realen Proben durchgeführt, d. h. mit entsprechend angepasster Matrix.

Arbeitstäglich ist für die routinemäßig zu bestimmenden Elemente mindestens eine Kontrollmessung mit einer von den Kalibrierstandards unabhängig hergestellten Kontrolllösung oder zertifiziertem Referenzmaterial durchzuführen (Qualitätsziel: Tolerierbare Abweichung der Ausschlussobergrenze (AO) vom jeweiligen Soll- bzw. zertifizierten Wert in der Regel $\leq 10\%$). Die Ergebnisse der Kontrollmessung(en) sind zusammenfassend zu dokumentieren. Die Dokumentation kann auf ausgewählte Elemente beschränkt werden. Die Auswahl dieser Elemente sollte sich daran orientieren, ob diese repräsentativ, relevant und/oder besonders problematisch für die jeweilige Untersuchung sind. Das Führen von Mittelwertkontrollkarten/-zielkarten wird als effizientes Instrument zur Dokumentation der Kontrollmessungen empfohlen (s. auch LAWA-AQS-Merkblatt A-2).

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

Zeigt die analytische Methode einen Trend und es ergeben sich z. B. aufgrund der zu untersuchenden Matrices über die Dauer eines Analysenlaufes instabile Proben, wird arbeitstäglich für ausgewählte routinemäßig zu bestimmende Elemente eine Spannweitenkontrollmessung empfohlen (Qualitätsziel: Ausschlussobergrenze (AO) $\leq 15\%$ für Proben mit Elementgehalten über der dreifachen Bestimmungsgrenze). Die Auswahl der Elemente orientiert sich daran, ob diese repräsentativ, relevant oder besonders problematisch für die entsprechende Untersuchung sind. Die Ergebnisse der Kontrollmessung(en) sind zusammenfassend zu dokumentieren. Das Führen von Spannweitenkontrollkarten/-zielkarten wird als effizientes Instrument zur Dokumentation der Kontrollmessungen empfohlen (s. auch LAWA-AQS-Merkblatt A-2).

Bei Elementen, bei denen erfahrungsgemäß mit relevanten Blindwertbefunden zu rechnen ist (z. B. Bor, Aluminium, Eisen, Zink) kann es darüber hinaus erforderlich sein, diese Blindwerte z. B. in einer Blindwertkontrollkarte/-zielkarte zu dokumentieren (Qualitätsziel: Informationswert des Blindwertes $< 0,5 \cdot$ Informationswert der Bestimmungsgrenze).

Oktober 2018	Bestimmung der Elemente in Wässern mit der ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)	P-3/1
-----------------	---	--------------

7.2 Externe Qualitätssicherung

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist regelmäßig entsprechend den Vorgaben der zuständigen Notifizierungs- bzw. Akkreditierungsstelle 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 mit internem Standard,
- Messung auf einer anderen Element-Wellenlänge,
- Durchführung von Doppelbestimmungen, tolerierbare Abweichungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Matrix: $\leq 15 \%$,
- Messung von Verdünnungen zur Prüfung von Matrixeinflüssen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Konzentration: $\leq 15 \%$,
- Messung mit Standardaddition [12],
- Messung mit einer anderen geeigneten Analysenmethode.

8 Literatur

- [1] DIN 38402-11 (A 11); Probenahme von Abwasser (Februar 2009)
- [2] DIN 38402-12 (A 12); Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- [3] DIN 38402-13 (A 13); Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- [4] DIN ISO 5667-5 (A 14); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen (Februar 2011)
- [5] DIN EN ISO 5667-6 (A 15); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern (Dezember 2016)
- [6] DIN 38402-19 (A 19); Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988); (Dokument zurückgezogen)
- [7] DIN 38402-30 (A 30); Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- [8] DIN EN ISO 5667-14 (A 25); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben (Dezember 2016)
- [9] DIN CEN/TS 16800; DIN SPEC 38402-61 (A 61); Anleitung zur Validierung von physikalisch-chemischen Analysenverfahren (März 2016)
- [10] A. Montaser, D. W. Golightly: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH, Weinheim, 1987, 361
- [11] J. Nölte: ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [12] DIN 32633; Chemische Analytik – Verfahren der Standardaddition – Verfahren, Auswertung (Mai 2013);

P-3/1	Bestimmung der Elemente in Wässern mit der ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)	Oktober 2018
--------------	---	-----------------

Anhang

AQS-Maßnahme	Medium	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Prüfung des linearen Kalibrierbereiches: Punkt zu Punkt Steigung; siehe Punkt 6.3.2 DIN 38402-51 (A 51)	Standardlösung	♦ Verifizierung/Validierung ♦ wesentliche Änderungen der Versuchsbedingungen; ♦ in Abständen von max. 3 Jahren	Tolerierbare Abweichung in der Regel max. 10% (Überschreitung in begründeten Ausnahmefällen).	
a) Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze b) Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze nach A 60	a) Standardlösungen b) Probe, ggf. aufgestockt (Verifizierung mit Analyt an der Bestimmungsgrenze)	a) zur Verifizierung/Validierung nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens; b) mindestens einmal jährlich	a) entsprechend der Norm b) Bestimmungsgrenze bzw. Berichtsbestimmungsgrenze verifiziert (s. DIN 38402-60 (A 60), Kap. 6.3)	
Kontrollmessung für alle Elemente, zusammenfassende Dokumentation für ausgewählte Elemente, empfohlen: Mittelwertkontrollkarte/-zielkarte	Kontrolllösung, unabhängig hergestellt; alternativ: zertifiziertes Referenzmaterial	♦ mindestens einmal arbeits-täglich	Verfahren in Kontrolle (s. Kap. 7.1)	siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2 AO ≤ 10%
Spannweiten-Kontrollmessung bei Trend, für ausgewählte Elemente empfohlen: Spannweitenkontrollkarte/-zielkarte	Originalprobe	♦ mindestens arbeits-täglich ♦ bei Bedarf	Verfahren in Kontrolle (s. Kap. 7.1)	siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2 AO ≤ 15%
Blindwertkontrolle: ggf. Blindwertkontrollkarte/-zielkarte bei ausgewählten Elementen	Blindwertlösung	♦ mindestens arbeits-täglich	Verfahren in Kontrolle	
Feldblindprobe bei ausgewählten Elementen	Reinstwasser	♦ bei Bedarf	Keine merkliche Beeinflussung des Analysenergebnisses	Minimierung des Feldblindwertes ist anzustreben

Tabelle 1: Maßnahmen zur internen Qualitätskontrolle