

Bestimmung von Arsen und Selen in Umweltproben durch ICP-MS nach Hydridbildung

Dr. Heinz Rüdell, Dr. Jan Kösters, Ing. grad. Josef Schörmann
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie,
Auf dem Aberg 1, D-57392 Schmallenberg

Inhaltsverzeichnis

1	Umweltprobenbank des Bundes	2
2	Allgemeine Angaben	2
3	Beschreibung der Methodik	2
4	Geräte	3
	4.1 Gefäße für Elementlösungen	3
	4.2 Massenspektrometer	3
	4.3 Hydridsystem	3
5	Reagenzien	3
	5.1 Allgemeines.....	3
	5.2 Reagenzienliste.....	4
	5.3 Element-Stammlösungen.....	4
	5.4 ICP-MS-Tune-Lösung	4
	5.5 Nullwertlösungen.....	4
6	Durchführung der Messung	4
	6.1 Kalibrierlösungen	4
	6.2 Qualitätssicherungsproben	4
	6.3 Probenvorbereitung für die As-Bestimmung.....	4
	6.4 Probenvorbereitung für die Se-Bestimmung.....	5
	6.5 Hydrid-Bildung.....	5
7	Durchführung der ICP-MS-Messung	5
	7.1 Allgemeine Hinweise.....	5
	7.2 Vorbereitung des Geräts	6
	7.3 Kalibration des ICP-MS-Systems.....	6
	7.4 Messung der Probenlösungen	6
8	Methodenvalidierung	6
9	Dokumentation	7
10	Störungen	7
11	Auswertung	7
12	Angabe der Ergebnisse	7
13	Analysenbericht	8
14	Repräsentative Analysenergebnisse	8
15	Literatur	8
	Anhang: Repräsentative Analysenergebnisse	9

Verfahrensrichtlinien für Probenahme, Transport, Lagerung und chemische Charakterisierung von Umwelt- und Humanproben

März 2011, V 2.1.1

1 Umweltprobenbank des Bundes

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist ein Instrument der Umweltbeobachtung im Bereich des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) unter fachlicher und administrativer Koordinierung des Umweltbundesamtes (UBA). Für die UPB werden ökologisch repräsentative Umweltproben sowie Humanproben gesammelt, auf umweltrelevante Stoffe analysiert und eingelagert.

Die Langzeitlagerung erfolgt unter Bedingungen, die eine Zustandsveränderung oder einen Verlust chemischer Eigenschaften über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten weitestgehend ausschließen. Damit stellt das Archiv Proben bereit, die bei unvorhersehbaren Fragestellungen für spätere retrospektive Untersuchungen genutzt werden können.

Umfassende Informationen zur UPB sind unter www.umweltprobenbank.de verfügbar.

2 Allgemeine Angaben

Diese Richtlinie zur Bestimmung der Gehalte von hydridbildenden Elementen in Umweltproben durch Massenspektrometrie nach Ionisierung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry) beschreibt ein Verfahren für die Analyse der gelösten Elemente Arsen und Selen in flüssigen Proben. Bei der Entwicklung wurden für die Probenvorbereitung Hinweise aus dem Norm-Entwurf DIN ISO 20280 (April 2003) Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen in Königswasser-Bodenextrakten mittels elektrothermischer oder Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie berücksichtigt.

Diese Richtlinie ist die Fortschreibung einer Verfahrensrichtlinie, die im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes zur Untersuchung von Aufschlüssen von Umweltproben entwickelt wurde (UMWELTBUNDESAMT 1996). Das dort beschriebene Verfahren ist allerdings auch die Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie. Aufgrund der höheren Spezifität und Empfindlichkeit wird im Rahmen der Umweltprobenbank aber nun die Kopplung mit der ICP-MS bevorzugt.

Dieses Verfahren wird eingesetzt zur As- und Se-Analytik von Fichten- und Kiefertrieben sowie Buchen- und Pappelblättern. Die hier beschriebene Methodik ist prinzipiell auch auf Aufschlüsse anderer biologischer Proben übertragbar. Wenn Proben eingesetzt werden, für die bislang keine Erfahrungen vorliegen, ist eine geeignete Validierung durchzuführen (siehe Abschnitt 8).

Der untere Anwendungsbereich des beschriebenen Verfahrens ist von der jeweiligen Matrix und den damit verbundenen Störungen abhängig. Für Arsen und Selen liegt er bei ca. 6 ng/g bzw. 3 ng/g (Bezug: Trockenmasse).

3 Beschreibung der Methodik

Zur Bestimmung niedriger Elementgehalte in Umweltproben kann häufig die ICP-MS eingesetzt werden, da es sich im Allgemeinen um eine hoch sensitive und interferenzfreie Analysenmethode handelt (siehe Richtlinie „Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung“, RÜDEL ET AL., 2011b). Für Arsen (As) und Selen (Se) kann es aber bei Umweltproben zu Matrixeffekten kommen, die unakzeptabel hohe Nachweisgrenzen zur Folge haben. Diese sind teilweise dadurch bedingt, dass die Ionisationsenergie von As (9,81 eV) und Se (9,75 eV) relativ hoch ist, wodurch es beim Vorhandensein von hohen Konzentrationen von Elementen mit niedriger Ionisationsenergie (z.B. Na 5,14 eV) zu einer Ionisationssuppression im Plasma kommen kann. Ein weiteres Problem können spektrale Interferenzen polyatomischer Spezies sein wie z.B. ArCl oder ArAr. $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ interferiert mit dem einzigen Arsen-Isotop ^{75}As . Alle relevanten Se-Isotope werden durch Ar/Cl- bzw. Ar/Br-Polyatom-Spezies gestört. Polyatom-Interferenzen können auch durch die Verwendung spezieller Plasmabedingungen (Kaltplasmabedingungen; unter Verwendung des Shield Torch-System bei ICP-MS-Geräten der Fa. Agilent) reduziert werden.

Damit eine optimale Sensitivität erreicht wird, muss der Analyt aber von der Matrix abgetrennt und die Argon-basierenden Interferenzen verringert werden. As und Se bilden wie auch eine

Reihe anderer Elemente (Sb, Te, Bi, Ge, Sn, Pb) gasförmige Hydride. Durch Austreiben der Hydride mit Hilfe eines konstanten Ar-Stroms lassen sich Matrix-Interferenzen weitgehend eliminieren. Die vorliegende Richtlinie beschreibt die Standardvorgehensweise für die Arsen- und Selenbestimmung.

Vor der Messung an der ICP-MS ist das Probenmaterial in Lösung zu bringen. Dies erfolgt im Allgemeinen durch Aufschlüsse mit Säuren z.B. in einem Druckaufschlusssystem mit Mikrowellenheizung (siehe Richtlinie „Durchführung von Aufschlüssen von Umweltproben“, RÜDEL ET AL., 2011a). Liegen die zu messenden Elemente nicht in der optimalen Oxidationsstufe für die Hydridbildung vor, so muss eine Vorreduktion erfolgen (siehe 6.3 bzw. 6.4).

Gegebenenfalls können auch andere saure, wässrige Lösungen untersucht werden (z.B. Königswasserextrakte von Böden und Sedimenten). Hierbei ist durch geeignete Maßnahmen (z.B. Standardadditions-Versuche, Messung von geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien) zu überprüfen, ob die Übertragbarkeit gegeben ist (siehe Abschnitt 8).

4 Geräte

4.1 Gefäße für Elementlösungen

Die Stabilität von verdünnten Elementlösungen (sowohl Proben- als auch Standardlösungen) wird wesentlich vom verwendeten Gefäßmaterial beeinflusst. Die Eignung des jeweiligen Gefäßmaterials für den vorgesehenen Anwendungszweck ist zu prüfen. Für die Elementbestimmung im Spurenbereich sollten keine Geräte aus Glas oder Polyvinylchlorid (PVC) verwendet werden. Geeignet sind Gefäße aus Perfluoralkoxy-Kunststoff (PFA), Hexafluorethylenpropylen (FEP) oder Quarz. In vielen Fällen sind auch hochdichtes Polyethylen (z.B. HDPE-Gefäße, die für Szintillationsmessungen angeboten werden) und Polypropylen als Material geeignet. Insbesondere bei Wiederverwendung sind die Gefäße vor Gebrauch mit Salpetersäure zu spülen oder mit siedender konzentrierter Salpetersäure im geschlossenen System auszudampfen.

4.2 Massenspektrometer

Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), geeignet für den Massenbereich 70 bis 240 m/z. Die Auflösung muss in diesem Bereich mindestens 1 m_r/z betragen (m_r = relative Masse eines Isotops; z = Ladungszahl).

Folgende Komponenten sind wichtig für einen reproduzierbaren Betrieb:

- Massendurchflussregler für das Zerstäubergas sowie möglichst auch für das Hilfs- und Kühlgas.
- Zerstäubersystem mit regelbarer pulsationsarmer Pumpe.
- Argon, Reinheit mindestens 99,99 %.

4.3 Hydridsystem

Als Zubehör zum Massenspektrometer ist eine Hydrideinheit erforderlich, bestehend aus Pumpe zur Zufuhr des Reduktionsmittels, Kreuzstück und Mixer zum Vermischen der Proben- und Reduktionslösung sowie Phasenseparator zur Trennung des Hydridgases von der Probenflüssigkeit.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Alle Chemikalien müssen in der jeweils höchsten kommerziell erhältlichen Reinheitsstufe verwendet werden. Die Auswahl der geeigneten Reagenzien erfolgt unter dem Aspekt, dass der Gehalt an den zu bestimmenden oder an störenden Elementen im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Elementkonzentration vernachlässigbar klein sein soll.

Als Konservierungs- und Aufschlussreagenz sollte möglichst immer Salpetersäure eingesetzt werden, da so Interferenzen durch Polyatomionen minimiert werden können (siehe Abschnitt 3).

ANMERKUNG: Für die Elementanalytik im Rahmen der Umweltprobenbank werden Reagenzien (z.B. Salpetersäure) der Qualität „suprapur“ oder „ultrapur“ eingesetzt (Fa. Merck, Darmstadt). Alternativ wird für Salpetersäure „sub-boiled“-Säure aus eigener Produktion verwendet, bei der

jede Charge auf die Gehalte der zu untersuchenden Elemente geprüft wird.

5.2 Reagenzienliste

- 5.2.1 Wasser aus einem Reinstwassersystem, Qualität: spezifischer Widerstand > 18,2 MΩ cm.
- 5.2.2 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) > 1,39 \text{ g/mL}$ ($\geq 65 \%$).
- 5.2.3 Salzsäure, $\rho(\text{HCl}) > 1,15 \text{ g/mL}$ ($\geq 30 \%$).
- 5.2.4 Salzsäure, verdünnt (15 %), aus 5.2.3 mit Reinstwasser (5.2.1).
- 5.2.5 Salzsäure, verdünnt (5 %) aus 5.2.3 mit Reinstwasser (5.2.1).
- 5.2.6 KJ-Ascorbinsäuregemisch; hergestellt, indem 5 g Kaliumiodid suprapur und 5 g Ascorbinsäure reinst in 100 mL Reinstwasser (5.2.1) gelöst werden.
- 5.2.7 Vorreduktionslösung bestehend aus 1 Teil KJ-Ascorbinsäuregemisch (5.2.6) und 1 Teil Salzsäure (5.2.3); täglich frisch angesetzt.
- 5.2.8 NaBH_4 -Reduktionslösung Einwaage: 5 g NaBH_4 und 1 g NaOH mit Reinstwasser auf 1000 mL aufgefüllt.

5.3 Element-Stammlösungen

Kommerziell erhältliche Lösungen mit 1000 mg/L der Elemente As bzw. Se als Einzelelement- oder Multielement-Standardlösungen. Die Lösungen sind mehrere Jahre haltbar. Die Haltbarkeitsangaben der Hersteller sind zu beachten. Es sind ausschließlich zertifizierte Standardlösungen zu verwenden.

5.4 ICP-MS-Tune-Lösung

Als ICP-MS-Tune-Lösung wird zur Optimierung des Massenspektrometers eine As- bzw. Se-Lösung (5 µg/L) verwendet (durch Verdünnen aus einem As bzw. Se-Standard nach 5.3).

5.5 Nullwertlösungen

Als Nullwertlösung wird 5%ige Salzsäure (5.2.5) verwendet.

6 Durchführung der Messung

6.1 Kalibrierlösungen

Für die Kalibrierlösungen werden kommerzielle Standards verwendet (z.B. Einzel- oder Multielementstandardlösungen mit 1000 mg/L je Element), die entsprechend verdünnt werden. Die Kalibration erfolgt mit Hilfe der entsprechenden Geräte-Software-Optionen. Üblicherweise werden fünf Kalibrierlösungen und eine Blindwertlösung für die Kalibration genutzt. Die Güte der Kalibrationsfunktion im Arbeitsbereich ist zu überprüfen.

Die Standards sind genau so zu behandeln wie die Proben. Der Säuregehalt ist ebenfalls an den der Proben anzupassen.

6.2 Qualitätssicherungsproben

Zur Überprüfung der einwandfreien Funktion aller Komponenten sind verschiedene Qualitätssicherungsproben bei allen Messungen mitzuführen. Hierbei handelt es sich mindestens um Leerwertproben, Blindproben (Reagenzienblindwerte), sowie - soweit verfügbar - um zertifizierte Referenzmaterialien und/oder laborinterne Referenzproben,

ANMERKUNG: Bei der Messung von Umweltprobenbank-Proben beträgt das Verhältnis von Aufschlusslösungen zu Qualitätssicherungsproben immer höchstens 2:1. Eine Auswahl der für die Elementanalytik von Umweltprobenbank-Proben eingesetzten Referenzmaterialien ist in Tabelle 1 aufgeführt.

6.3 Probenvorbereitung für die As-Bestimmung

Alle Proben werden im Mikrowellensystem mit HNO_3 aufgeschlossen (RÜDEL ET AL., 2011a) und mit Reinstwasser (5.2.1) auf 20,0 mL aufgefüllt. Aus dieser Aufschlusslösung werden 2,5 mL entnommen, in ein 15 mL-Probenröhrchen gege-

Tabelle 1: Auswahl verfügbarer Referenzmaterialien.

Bezeichnung	Code	Zertifiziert durch	Zertifiziert u.a. für
Buchenblätter	CRM 100	BCR	Nur Informationswerte
Fichtennadeln	CRM 101	BCR	Nur Informationswerte
Pappelblätter	GBE 07604	Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (Langfang, China)	As
Kiefernadeln	NIST 1575a	NIST	As, Se
Meersalat (Algen)	CRM 279	BCR	As, Se
Wasser zertifiziert	TMDA-54.4	National Water Research Institut Canada	As, Se

ben und mit 5 mL Vorreduktionslösung (5.2.7) versetzt.

Nach einer Reaktionszeit von 2 h werden 2,5 mL Reinstwasser (5.2.1) hinzugegeben und die Lösung wird kurz geschüttelt. Damit stehen 10 mL Probenlösung für die Analyse zur Verfügung und die Proben sind 1:4 verdünnt. Proben, Referenzproben, Stammlösung für Standards und ICP-MS-Tune-Lösung (As-Lösung 5 µg/L) werden nach obiger Anweisung vorbehandelt.

Als Leerwert („Blank“) für die Analyse, für die Verdünnung der Standards und als Spüllösung wird 5 %ige HCl suprapur verwendet (5.2.5).

6.4 Probenvorbereitung für die Se-Bestimmung

Für die Se-Bestimmung werden 4 mL der Aufschlusslösung) in ein 15 mL-Probenröhrchen pipettiert und mit 4 mL HCl konz. (5.2.3) aufgefüllt; (Verdünnung der Proben 1:2). Die Probenröhrchen werden mit einer Kappe leicht verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Stammlösung für Standards, ICP-MS-Tune-Lösung (Se-Lösung 5 µg/L) und zertifizierte Wässer (z.B. TMDA 54.4) werden in HCl 15% suprapur (5.2.4) angesetzt bzw. mit HCl 30% suprapur (5.2.3) verdünnt, so dass eine 15 %ige HCl-Lösung entsteht. Die so vorbereiteten Proben, Referenzproben, Stammlösungen für Standards und ICP-MS-Tune-Lösung werden in einem Wasserbad für ca. 20 min. auf 90 °C erwärmt.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur sind die Proben für die Analyse bereit. Weitere Verdünnungen der Stammlösung, Tune-Lösung und zertifizierten Wässern werden mit 15%ige HCl suprapur (5.2.4) vorgenommen.

Als Leerwert („Blank“) für die Analyse wird 15%ige HCl (5.2.4) und als Spüllösung 5%ige HCl (5.2.5) eingesetzt.

6.5 Hydrid-Bildung

Zur Online Hydrid-Bildung wird eine NaBH₄ Lösung (5.2.8) verwendet, die an jedem Messtag frisch hergestellt werden muss.

Die NaBH₄-Lösung wird mit Hilfe einer zweiten Schlauchpumpe, einer Kreuzverbindung und einem Mixer direkt mit der Probe vermischt und dem Phasenseparator zugeführt. Mit Ar als Carrier- bzw. Makeup-Gas werden die gebildeten gasförmigen Hydridverbindungen dem Plasma zugeführt. Die restliche Probenflüssigkeit wird in den Abfall abgepumpt.

7 Durchführung der ICP-MS-Messung

7.1 Allgemeine Hinweise

Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) weisen einen über mehrere Zehnerpotenzen linearen Zusammenhang zwischen den gemessenen Impulsraten und der Konzentration eines Elements auf, so dass die Quantifizierung über eine externe Kalibration mit

einer linearen Bezugsgeraden erfolgen kann. Die Kalibration ist an den vorgesehenen Arbeitsbereich anzupassen. Auch bei den niedrigsten Konzentrationswerten muss noch eine ausreichende Messempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit gewährleistet sein.

7.2 Vorbereitung des Geräts

Das ICP-MS ist gemäß der Hinweise des Herstellers in Betrieb zu nehmen und einzustellen. Die Massen der zu untersuchenden Elemente werden eingegeben. Um eine ausreichende Stabilität zu erreichen, sollte es mindestens eine halbe Stunde vor der Messung in Betrieb genommen werden. Die Überprüfung des Geräts hinsichtlich Auflösung, Massenkalkulation, Empfindlichkeit und Stabilität der Signale erfolgt mit Hilfe einer Tune-Lösung (nach 5.4). Bei eventuell auftretenden Störeffekten (hohe Oxidbildungsrate, Bildung störender doppelt geladener Ionen) werden die Einstellungen so variiert, dass die Störungen minimiert werden.

Falls die Messlösungen stark unterschiedliche Konzentrationen aufweisen, sind die Spülzeiten eventuell zu verlängern.

7.3 Kalibration des ICP-MS-Systems

Die Kalibration erfolgt arbeitstäglich mit Hilfe der entsprechenden Geräte-Software-Optionen. Für jedes zu untersuchende Element wird eine Kalibrationsgerade mit mindestens vier Konzentrationen aufgenommen. Zusätzlich wird jeweils eine Blindwertlösung gemessen. Für jede Messung werden geräteintern mindestens 3 Messungen gemittelt.

Die Güte der Kalibrationsfunktion im Arbeitsbereich ist jeweils zu überprüfen. Der Korrelationskoeffizient r soll > 0.995 sein. Falls $r < 0.995$ ist und die Kalibration trotzdem verwendet werden soll, ist dies explizit zu begründen (z.B. Kalibration im untersten Anwendungsbereich der Methode mit entsprechend höherer Messunsicherheit).

Die Richtigkeit der Kalibration wird mit einer wässrigen zertifizierten Referenzprobe geprüft.

7.4 Messung der Probenlösungen

Nach Kalibration des Massenspektrometers erfolgt die Messung der Probenlösungen. Die Richtigkeit der Kalibration wird regelmäßig überprüft, in dem nach etwa 20 Proben eine wässrige zertifizierte Referenzprobe gemessen wird. Falls die Abweichungen vom Sollwert im Bereich bis zum fünffachen der Bestimmungsgrenze $> 20\%$ sind, erfolgt eine Neukalibration des Geräts. Außerdem werden in regelmäßigen Abständen Nullwertlösungen gemessen, um eventuelle Verschleppungen feststellen zu können.

8 Methodvalidierung

Zur Validierung der Methode können Standardadditions-Versuche durchgeführt werden. Hierzu werden zu zwei Teilproben einer Probe unterschiedliche Konzentrationen an dem zu bestimmenden Element zugesetzt (z.B. ca. 50 und 100 % der erwarteten Konzentration entsprechend). Diese Proben sowie eine weitere Teilprobe ohne Element-Zusatz werden dann gemessen. Aus der Extrapolation der Geraden (Mess-Signal als lineare Funktion der Massenkonzentration des Zielelements) lässt sich dann die ursprüngliche Konzentration der Probe ermitteln. Das Vorgehen ist z.B. in DIN 32633 (1998) beschrieben.

Bei Konzentrationen deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze kann auch die Verdünnungsmethode zur Überprüfung verwendet werden. Hierzu wird eine Probe zunächst unverdünnt und dann um einen Faktor von 5-10 verdünnt gemessen. Bei ungestörter Messung sollten die auf die Originallösung umgerechneten Ergebnisse im Rahmen der Messunsicherheit identisch sein. Als Qualitätskriterium gilt eine Wiederfindung von $100 \pm 10\%$.

Eine weitere Möglichkeit der Methodvalidierung ist die Untersuchung eines geeigneten zertifizierten Referenzmaterials. Als Qualitätskriterium gilt eine Wiederfindung von $100 \pm 20\%$.

Zur Methodvalidierung sollten auch die folgenden Verfahrenskenngrößen bestimmt werden:

Selektivität/Spezifität: erfüllt, wenn der Messwert des Chemikalienblindwerts kleiner ist als die unterste validierte Konzentration.

Wiederholbarkeit: die Wiederholbarkeit wird aus den Wiederfindungsdaten der Referenzmaterialien über die relative Standardabweichung (S_{rel}) errechnet. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn gilt $S_{rel} < 10\%$ ($n \geq 5$).

Untere Grenze des Messbereichs: die untere Grenze der Methode ist der Kalibrationspunkt, für den ein Signal/Rausch-Verhältnis von 6:1 nicht unterschritten wird.

Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze: Die Nachweisgrenze wird aus Blindwertuntersuchungen ermittelt (DIN 32645: Leerwertmethode, Schnell-schätzung). Die Bestimmungsgrenze ergibt sich durch Multiplikation der Nachweisgrenze mit dem Faktor 3.

9 Dokumentation

Bei den Rohdaten sind mindestens folgende Angaben zu dokumentieren :

- Datum der Bearbeitung;
- Name des Benutzers;
- Geräteeinstellungen;
- Probenvorbehandlung;
- Bezeichnung der Proben (z.B. UPB-Code).

10 Störungen

Durch die selektive Probenaufbereitung (Hydrierung) sind im Allgemeinen keine Störungen zu erwarten.

11 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt über die Software des Massenspektrometers. Die automatische Auswertung ist auf Plausibilität zu prüfen. Bei der Auswertung werden die Messdaten entsprechend der gewählten mathematischen Korrekturen berechnet und ins Verhältnis zum

internen Standard gesetzt. Für die Kalibration wird die lineare Regression durchgeführt, um Steigung und Ordinatenabschnitt sowie den Korrelationskoeffizienten (r) zu berechnen. Auf Basis der Kalibrationsgeraden werden die Konzentrationen aller Messlösungen (Blindwerte, wässrige Referenzmaterialien, Aufschlusslösungen) berechnet.

Bei allen Berechnungen sind eventuelle Verdünnungsschritte zu berücksichtigen. Alle durchgeführten Berechnungen müssen anhand der elektronisch abgespeicherten Dateien nachzuvollziehen beziehungsweise anhand von Ausdrucken dokumentiert sein.

Bei der Untersuchung von aufgeschlossenen Feststoffproben werden die Ergebnisse auf den Feststoff bezogen (auf Trockenmasse bzw. Frischmasse). Die Konzentrationen der Elemente in den Aufschlusslösungen werden im Allgemeinen von der Software des ICP-MS ausgegeben. Die weitere Berechnung der Elementgehalte im Feststoff erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\omega_E = V / M * \rho_E * F_V * F_U$$

mit:

ω_E	Massenanteil des betrachteten Elements im Feststoff, angegeben z.B. als $\mu\text{g/g}$
M	Masse der eingesetzten Probe, angegeben in mg (z.B. 200 mg)
V	Volumen, auf das aufgefüllt wurde, angegeben in mL (z.B. 20,0 mL)
ρ_E	Konzentration des betrachteten Elements in der Messlösung, angegeben z.B. in $\mu\text{g/L}$
F_V	Verdünnungsfaktor bei der Hydrid-ICP-MS-Messung (z.B. 4 für As, 2 für Se).
F_U	Umrechnungsfaktor ($1 \text{ L/mL} * \text{mg/g}$).

12 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden auf die eingesetzte Feststoffmenge bezogen (Trockenmasse oder Frischmasse).

Alle Ergebnisse sind mit drei signifikanten Stellen anzugeben.

BEISPIELE: Selen (Se) 123 ng/g; Arsen (As) 12,3 µg/g; Selen (Se) 1,23 µg/g; Arsen (As) 0,123 µg/g.

Messergebnisse sind mit einer gewissen Messunsicherheit behaftet. Die Messunsicherheit ist im Arbeitsbereich eines Verfahrens um so größer, je niedriger die Konzentration in der Probe ist. Die Messunsicherheit eines Messwerts kann nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden, die im „ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)“ (ISO, 1995) bzw. Leitfaden „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ (EURACHEM/CITAC, 2000) beschrieben sind. Eine praxisnahe Bestimmung erlaubt das so genannte Nordtest-Verfahren (MAGNUSSON ET AL., 2003; Berechnung aus Wiederholungsmessungen sowie Messungen von zertifizierten Referenzmaterialien und Ringversuchsergebnissen).

ANMERKUNG: Bei der Untersuchung von Umweltprobenbank-Proben werden im Allgemeinen sechs Teilproben eines Homogenats untersucht. Die Standardabweichung des Mittelwerts wird als Maß für die Messunsicherheit des Ergebnisses angesehen. Die Richtigkeit der Ergebnisse wird mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien überprüft. Repräsentative Daten sind im Anhang zusammengestellt.

13 Analysenbericht

Folgende Angaben sind im Analysenbericht zu dokumentieren:

- Verweis auf diese Richtlinie,
- Probenidentität,
- Konzentration der bestimmten Elemente, bezogen auf den Feststoffanteil (je nach eingesetztem Material bezogen auf Frisch- oder Trockenmasse),
- Falls erforderlich Angaben zur Messunsicherheit,
- Daten zur Probenvorbehandlung und zum Aufschluss,
- Eventuelle Abweichungen von dieser Richtlinie.

14 Repräsentative Analyseergebnisse

Repräsentative Analyseergebnisse sind im Anhang zusammengestellt:

- a) Ergebnisse der Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien,
- b) Ergebnisse der Untersuchung von Umweltprobenbank-Referenzmaterialien,
- c) Ergebnisse der Untersuchung von repräsentativen Umweltprobenbank-Proben.

15 Literatur

AGILENT (2001): Software ICP-MS ChemStation A01.02. ICP-MS Data Base Interference Information. Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn.

DIN ISO 20280 (2003): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen in Königswasser-Bodenextrakten mittels elektrothermischer oder Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie, Beuth Verlag, Berlin. Norm-Entwurf vom April 2003.

DIN 32633 (1998): Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition - Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin. Norm vom Dezember 1998.

EURACHEM/CITAC (2000): Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Ellison, S. L. R., Rosslein, M., Williams, A. (Editors), 2nd Edition.

ISO (1995): Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), ISO, Genf.

MAGNUSSON, B.; NÄYKKI, T.; HOVIND, H.; KRYSELL, M. (2004): Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest report TR 537, edition 2, Espoo, Finnland. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

RÜDEL, H., KÖSTERS, J., HOMRIGHAUSEN, D., HANSKNECHT, D. (2011a): Richtlinie zur chemischen Analyse: Aufschluss von Umweltproben. <http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications/15363>

RÜDEL, H., KÖSTERS, J., SCHÖRMANN, J. (2011b): Richtlinie zur chemischen Analyse: Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch ICP-MS. <http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications/15168>

UMWELTBUNDESAMT (1996): „Analytische Vorschriften für Elemente und Spezies in Umweltproben, Matrixgruppe 1“, Fassung vom Mai 1993, in: Umweltprobenbank des Bundes (UPB) - Verfahrensrichtlinien für Probenahme, Transport, Lagerung und chemische Charakterisierung von Umwelt- und Human-Organproben, Herausgeber: Umweltbundesamt, Berlin. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Anhang: Repräsentative Analysenergebnisse

a) Ergebnisse der Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien.

Referenzmaterial	Element	Zertifizierter Gehalt	Wiederfindung	Kommentar
Fichtennadeln BCR CRM 101	As	0,22 µg/g	95,5 ± 4,1 (n = 6)	Informationswert
	Se	0,048 µg/g	91,7 ± 6,3 (n = 4)	Vergleichswert
Buchenblätter BCR CRM 100	As	0,51 µg/g	104 ± 7 (n = 6)	Informationswert
	Se	0,15 µg/g	102 ± 23 (n = 4)	Informationswert
Pappelblätter GBW07604	As	0,37 µg/g	90,3 ± 1,6 (n = 3)	Zertifizierter Wert
	Se	0,14 µg/g	88,6 ± 6,4 (n = 3)	Zertifizierter Wert

b) Ergebnisse der Untersuchungen von Umweltprobenbank-Referenzmaterialien
(IS UPB – Informationssystem Umweltprobenbank).

UPB-Referenzmaterial	Element	Gehalt (aus IS UPB)	Wiederfindung
Fichtentriebe Berchtesgaden (0110/0/0387/01101/0/584)	As	0,05 µg/g	110 ± 8 (n = 4)
	Se	0,01 µg/g	130 ± 20 (n = 4)
Buchenblätter Bornhöved (0410/0/0893/03103/0/266)	As	0,05 µg/g	98,0 ± 22,0 (n = 6)
	Se	0,03 µg/g	110 ± 30 (n = 4)
Pappelblätter Halle (0310/0/0891/11110/0/524)	As	0,252 µg/g	87,3 ± 5,2 (n = 3)
	Se	0,390 µg/g	82,1 ± 3,3 (n = 4)

c) Beispiele für Ergebnisse repräsentativer Umweltprobenbank-Proben.

Probe	Element	Gehalt	Kommentar
Fichtentriebe Hochharz 2005 0110/0/0405/12101/0/xxx	As	0,053 ± 0,007 µg/g	(n = 6)
	Se	0,032 ± < 0,001 µg/g	(n = 6)
Kieferntriebe Dübener Heide 2005 0210/0/0305/11200/0/xxx	As	0,038 ± 0,002 µg/g	(n = 6)
	Se	0,032 ± 0,002 µg/g	(n = 6)
Buchenblätter Hochharz 2006 0410/0/0806/12102/0/xxx	As	0,029 ± 0,001 µg/g	(n = 5)
	Se	0,027 ± 0,001 µg/g	(n = 6)
Pappelblätter Leipzig 2006 0310/0/0806/11111/0/xxx	As	0,135 ± 0,003 µg/g	(n = 6)
	Se	0,246 ± 0,008 µg/g	(n = 6)