

Schnelle und robuste Bewertung der Wasserqualität mit ICP-OES

Multielementanalyse nach DIN EN ISO 11885:2009 Methodenanforderungen

Autoren: Sukanya Sengupta¹, Sven Gebhardt², and Cristian Cojocariu³

¹Thermo Fisher Scientific, Deutschland

²Niedersächsisches Landesgesundheitsamt, Aurich, Deutschland

³Thermo Fisher Scientific, UK

Keywords: DIN EN/ISO 11885:2009, iCAP PRO Serie ICP-OES, ICP-OES, schnelle Analyse, Robustheit, Methodvalidierung, Empfindlichkeit, Bestimmungsgrenzen, analytische Prüfung, Wasserqualität, Oberflächenwasser, Trinkwasser

Zielsetzung

Nachweis der Eignung der Thermo Scientific™ iCAP™ PRO Serie ICP-OES für die schnelle, empfindliche und robuste Analyse von Haupt- und Spurenelementen in verschiedenen Wasserproben, einschließlich Trinkwasser, gemäß den Anforderungen der DIN EN ISO 11885:2009.



Einleitung

Viele Elemente können selbst in geringen Mengen toxische Wirkungen haben, wenn sie im Trinkwasser oder in der Nahrungskette vorkommen. Daher ist die Überwachung der Konzentrationen von Spurenelementen in Trinkwasser, Abwässern und Oberflächengewässern (wie Flüssen, Seen und Teichen) für die Erhaltung der Gesundheit von Mensch, Tier und Umwelt von entscheidender Bedeutung. Toxische Elemente, selbst in kleinen Mengen, könnten in die Nahrungskette gelangen, wenn sie in Oberflächengewässern vorhanden sind. Daher ist es wichtig, dass Gewässer und Trinkwasser regelmäßig auf Spurenelemente, und besonders deren Konzentrationen, untersucht werden.

In vielen Ländern wird zur Sicherstellung der Wasserqualität mit einer Reihe von Standardrichtlinien gearbeitet, die von einer nationalen Einrichtung veröffentlicht werden. Ein solches Gremium ist das Deutsche Institut für Normung (DIN), das als deutsche Vertretung in der Internationalen Organisation für Normung (ISO) für die Festlegung und Definition technischer Normen zuständig ist. Die ISO definiert internationale Normen, die wiederum in die deutsche Gesetzgebung einfließen. Eine dieser Normen, die für die Gesundheit von Mensch und Umwelt von entscheidender Bedeutung ist, ist die in DIN EN ISO 11885:2009 Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES).

Die Methode DIN EN ISO 11885:2009 enthält Leistungsrichtlinien und empfiehlt die Verwendung der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) als Analyse-Instrument der Wahl für die Bewertung von Haupt- und Spurenelementen in Wasserproben. ICP-OES Instrumente sind für diese Analyse besonders gut geeignet, da sie schnelle Multi-Elementmessungen selbst bei niedrigen Konzentrationen in einer einzigen Analyse durchführen können (im Vergleich zu Ein-Element-Techniken wie AAS). Eine häufige Herausforderung für Umweltlabors, die täglich eine große Anzahl von Proben analysieren, besteht jedoch darin, den Probendurchsatz zu optimieren, ohne die Empfindlichkeit zu beeinträchtigen, und gleichzeitig eine hohe Genauigkeit, Präzision und niedrige Nachweisgrenzen für die wichtigsten Elemente zu gewährleisten.

In dieser Applikationsnote wurde eine Analysemethode mit einem Thermo Scientific™ iCAP™ PRO Series ICP-OES entwickelt und mit mehreren Systemen und verschiedenen Arten von Wasserproben validiert. Diese Studie folgt den Richtlinien, die in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 genau beschrieben sind.

Experimentelle Bedingungen

Geräteparameter für eine Standardanalyse

Geräteparameter für eine Standardanalyse

Ein Thermo Scientific™ iCAP™ PRO XP ICP-OES Duo Gerät wurde für die Analyse von Spurenelementkonzentrationen in Leitungs-, Fluss- und Teichwasser sowie in einer simulierten Abwassermatrix verwendet. Das Gerät wurde aufgrund seiner vollständig optimierbaren Geräteeinstellungen und seiner Fähigkeit, Messungen

sowohl in axialer als auch radialer Beobachtungsweise durchzuführen, ausgewählt und bietet eine hohe Durchsatzleistung. Zur Durchführung der Analyse wurde ein für wasserbasierte Proben geeignetes Standard-Probeneinführungsset (Tabelle 4) in Verbindung mit einem Teledyne CETAC™ Technologies ASX-560 Autosampler verwendet. Die Einzelheiten der Probenaufgabe und die für die Analyse verwendeten Geräteparameter sind in Tabelle 1 als Methode 1 aufgeführt.

Diese Methode wurde verwendet zur Durchführung von Testmessungen mit zwei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Geräten (Thermo Fisher Scientific in Bremen, Deutschland). Die Verwendung von zwei Geräten und unterschiedlichen Messtagen zeigt die Reproduzierbarkeit, Präzision und Robustheit der Messungen.

Tabelle 1. Gerätekonfiguration und typische Betriebsparameter

iCAP PRO XP Duo Parameter		
Parameter	Methode 1 Standardmethode	Methode 2 Extrem niedrige Nachweisgrenze
Verwendete Pumpenschläuche	Probenzuführung: Tygon™ orange/weiß Ablauf: Tygon weiß/weiß	Probenzuführung: Tygon weiß/weiß Ablauf: Tygon weiß/weiß
Sprühkammer	Glas-Zyklon	Glaskammer im Ultraschall-Zerstäuber
Zerstäuber	Konzentrischer Zerstäuber, Quarz	U5000AT+ Ultraschallzerstäuber, Teledyne CETAC Technologies
Center tube	2.0 mm (quartz)	
Fackel	Quartz Duo torch	
Geschwindigkeit der Peristaltischen Pumpe (Analyse)	45 rpm	75 rpm
Geschwindigkeit der Peristaltischen Pumpe (Spülung)	100 rpm	N.A.
Zeit für die Probenzufuhr	18 s (beschleunigte Aufnahme)	60 s (Zuführung bei Normalgeschwindigkeit)
Stabilisierungszeit	10 s	N.A.
Spülzeit	25 s	15 s
Gasfluss am Zersäuber	0.65 L·min ⁻¹	0.75 L·min ⁻¹
Gasfluss - Hilfsgas	0.5 L·min ⁻¹	
Gasfluss - Kühlgas	12.5 L·min ⁻¹	
Plasmaleistung	1,150 W	Axial: 1,150 W Radial: 950 W
Radiale Beobachtungshöhe	10 mm	12 mm
Wiederholungen	3	
Messzeit	15 s Axial iFR, 5 s Radial iFR	

Geräteparameter für eine verbesserte Analyse

Es wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, um die Empfindlichkeit für bestimmte Zielelemente zu erhöhen. Hierfür wurden ein U5000AT+ Ultraschallzerstäuber von Teledyne CETAC™ Technologies mit eingebauter Glassprühkammer an einem iCAP PRO XP Duo ICP OES Gerät beim Niedersächsischen Landesgesundheitsamt in Aurich verwendet. Die Einzelheiten der Methode sind in Tabelle 1 als Methode 2 aufgeführt.

Vorbereitung der Proben

Die in dieser Studie verwendeten Proben waren Fluss- Teich- und Leitungswasser. Mit Ausnahme des Leitungswassers wurden die Proben durch einen 45-µm-Polycarbonat-Membranfilter gefiltert, und die Filtrate wurden für die Analyse der gesamten gelösten Elemente in der Probe verwendet. Allen Proben wurde Salpetersäure (TraceMetal™ grade, Fisher Chemical™, US) zugesetzt (endgültige Säurekonzentration in den Proben 2 % (v/v)),

um sicherzustellen, dass die Proben vor der Analyse stabil blieben.

Die Filter aus den Filtrationsproben des Teichwassers wurden in einer Mikrowelle nach dem in der DIN EN ISO 11885:2009 beschriebenen Aufschlussverfahren für die Analyse von Feinstaub aufgeschlossen. Für den Mikrowellenaufschluss wurden 400 mL der Teichwasserprobe zur Filtration verwendet und die gebrauchten Filter in 9 mL konzentrierter Salpetersäure und 1 mL Wasserstoffperoxid aufgeschlossen. Das nach dem Aufschluss zurückgewonnene Endvolumen wurde auf 50 mL aufgefüllt. Die Probe wurde dann so verdünnt, wie es für die Analyten erforderlich war, die in der Regel in hohen Konzentrationen in solchen Proben erwartet werden.

Eine Lösung, die eine Abwassermatrix simuliert, wurde im Labor für Wiederfindungstests vorbereitet, um die Genauigkeit in Proben mit hoher Matrix zu demonstrieren.

Tabelle 2. Liste der in DIN EN ISO 11885:2009 genannten Analyten, Kalibrierstandards und Linearitätsbereiche.

Analyt	Kalibrierungsstandard 1 (µg·L ⁻¹)	Kalibrierungsstandard 2 (also used as a QC) (µg·L ⁻¹)	Kalibrierungsstandard 3 (µg·L ⁻¹)	Kalibrierungsstandard 4 (µg·L ⁻¹)	Kalibrierungsstandard 5 (µg·L ⁻¹)
Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, Si, Sr, Ti, U, V, W, Zn, Zr	100	200	500	1,000	–
Ca, Mg, Na, K	100	200	500	1,000	10,000

Standards

Eine Reihe von Kalibrierungs- und Linearitätsstandards wurde in 2 % (v/v) HNO₃ hergestellt, wie in Tabelle 2 aufgeführt, unter Verwendung der Standardlösung "Multi-Element-Solution 2" (Sigma-Aldrich™, Sigma-Aldrich Company, UK) und Einzelelementstandards (je 1.000 mg·L⁻¹, SPEX CertiPrep™ Group, Metuchen, US).

Die Methode nach DIN EN ISO 11885:2009 empfiehlt die Verwendung eines internen Standards zur Korrektur von nicht-spektralen Interferenzen, Matrixeffekten und Signaldrift, die auftreten können. Yttrium wurde als interner Standard in allen Proben, Kalibrier- und Blindstandards verwendet, die nach Methode 1 analysiert wurden, um Matrixeffekte zu erfassen. Dies wurde bei den Experimenten mit den ersten beiden Geräten verwendet.

Qualitätskontrolle

Kalibriertlösung 2 (200 µg·L⁻¹) (Tabelle 2) wurde zur Qualitätskontrolle (QC) verwendet, um die analytische Präzision im Zeitverlauf zu bewerten, wie in der Methode

DIN EN ISO 11885:2009 empfohlen. Zwei Matrixspezifische zertifizierte Referenzmaterialien (CRMs) von SCP Science, Kanada, wurden ebenfalls als QC-Standards verwendet - AQ0-128-151 und AQ0-127-711; deren Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 angegeben. Das erste CRM wurde 1.000-fach verdünnt, um eine ähnliche Konzentration wie die in Europa zulässigen Grenzwerte für toxische Elemente im Trinkwasser zu erreichen. Der zweite CRM wurde 100-fach verdünnt, um realistische Konzentrationen zu erreichen, die in typischem Trinkwasser oder Leitungswasser zu erwarten sind. Die QC-Standards wurden als Block nach jeweils zehn Proben in jeder Messung analysiert, die während dieser Validierung gemacht wurde.

Wiederfindungsexperimente: Wasser-Spikes

Um die Genauigkeit der Ergebnisse und die Abwesenheit von spektralen Interferenzen zu beurteilen, muss den Proben nach der Methode DIN EN ISO 11885:2009 eine bekannte Konzentration der Analyten zugesetzt werden und die Wiederfindungsraten berechnet werden. Es wird

empfohlen, jede Probe mit Analyten in Konzentrationen zwischen dem 10- und 100-fachen ihrer jeweiligen Nachweisgrenze (elementabhängig) zu dotieren. Entsprechend dieser Anforderung wurden das Flusswasser und die im Labor simulierte Abwassermatrix mit den in Tabelle 4 aufgeführten Konzentrationen versetzt.

Datenerfassung und Datenverarbeitung

Die Thermo Scientific™ Qtegra™ Intelligent Scientific Data Solution™ (ISDS) Software wurde zur Erstellung von LabBooks für die Probenanalyse, Datenerfassung, -verarbeitung und -berichterstattung verwendet.

Tabelle 3. CRM-Konzentrationen nach Verdünnung - AQ0-128-151 und AQ0-127-711 (1.000- bzw. 100-fach verdünnt). Der erste CRM wurde 1.000-fach verdünnt, um den in Europa zulässigen Grenzwert für toxische Elemente im Trinkwasser zu erreichen.

Analyt	Konzentration in AQ0-128-151 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Konzentration in AQ0-127-711 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Al	200	–
As	10	–
B	1002	–
Cd	4.99	–
Cr	50.1	–
Fe	200.7	–
Mn	503.0	–
Ni	20.04	–
P	10	–
Pb	10	–
Sb	5	–
Se	10	–
U	10	–
Zn	502	–
Ca	–	25,030
Cu	–	2,000
K	–	7,490
Mg	–	11,930
Na	–	24,870

Tabelle 4. Aufgestockte Mengen in Wasserproben

Analyt	Gespickte Mengen ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	Flusswasser Sample	Abwassermatrix
Ba, Be, Mn, Sr, Ti	0.5	5
Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mg, Mo, Mn, Ni, V, Zn, Zr	5	5
Ag, As, B, Ca, Fe, In, Li, P, Pb, S, Sb, Si, Sn, Sr, U, W	50	50
S, Si, K, Na	1,000	1,000

Ergebnisse und Diskussion

Um die Eignung dieses Analysesetups für die Beurteilung der Wasserqualität nach der Methode DIN EN ISO 11885:2009 zu überprüfen, wurden die folgenden Auswertungen an zwei separaten Geräten durchgeführt:

- Empfindlichkeit (Nachweisgrenze X_{LD} , Quantifizierungsgrenze X_{LQ})
- Linearität
- Genauigkeit
- Matrixeffekte und Entfernung von Interferenzen
- Validierung der Methode anhand realer Proben für analytische Untersuchungen (Robustheit der Methode).

Auswahl der Wellenlänge

Für jeden Analyten wurden Wellenlängen mit hohen Intensitäten und interferenzfreien Spektren ausgewählt. Eine kleine Anzahl gelegentlich beobachteter Interferenzen wurde durch die Auswahl interferenzfreier Integrationspositionen in den jeweiligen Subarrays beseitigt. Eine Liste der Wellenlängen mit den besten Nachweisgrenzen findet sich in Tabelle 5. Die Liste der empfohlenen Wellenlängen in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 wurde als Richtlinie verwendet.

Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit der Methode wurde durch Bestimmung der Nachweisgrenze (X_{LD}) und der Bestimmungsgrenze (X_{LQ}) für die Zielelemente getestet. Diese Bedingungen sind in der DIN EN ISO 11885:2009 definiert und in Gleichung 1 und Gleichung 2 angegeben.

Die Nachweisgrenze oder X_{LD} ist in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 definiert als die kleinste Menge oder Konzentration eines Analyten in der Testprobe, die zuverlässig von Null unterschieden werden kann. Die X_{LD} für jeden Analyten wird gemäß Gleichung 1 bestimmt, wobei s_0 die Standardabweichung der Konzentration von drei Messungen des Blindwerts ist. In der Probenliste der Qtegra ISDS Software können eine Reihe von Blindwerten als "Average Blank" bezeichnet werden, so dass die Berechnung automatisch erfolgt. Die X_{LD} -Werte werden von der Qtegra ISDS Software für jeden Analyten, pro Wellenlänge und Beobachtungsmodus berechnet.

Gleichung 1

$$X_{LD} = 3 s_0$$

Die Bestimmungsgrenze ist definiert als die kleinste Menge oder Konzentration eines Analyten in der Testprobe, die mit einer vorgegebenen Präzision bestimmt werden kann. Sie wird wie unten in Gleichung 2 berechnet. Die für alle Analyten erzielten X_{Lo} -Werte waren besser als in der Methode nach DIN EN ISO 11885 gefordert und sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Gleichung 2

$$X_{Lo} = 3 X_{LD} = 9 s_0$$

Die in dieser Studie mit dem konzentrischen Zerstäuber und der Zyklon-Sprühkammer erzielten X_{Lo} -Werte liegen alle im einstelligen $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppb) Bereich, und die Anforderungen der DIN EN ISO 11885:2009 werden für jeden Analyten erfüllt (Tabelle 5). Die Methode nach DIN

EN ISO 11885:2009 liefert eine Schätzung der erreichbaren X_{Lo} auf der Grundlage von Ringversuchen, und die in der aktuellen Studie durch die Analyse mit drei verschiedenen Geräten und zwei Labors erreichten Grenzwerte liegen deutlich unter diesen Werten.

Um noch niedrigere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu erreichen, wurde in dieser Studie ein Ultraschallzerstäuber (USN) mit integrierter Sprühkammer in Kombination mit einem iCAP PRO XP ICP-OES Duo verwendet (Tabelle 1, Methode 2). Dieser Aufbau führt zu vielfach niedrigeren Nachweisgrenzen und ist eine kosteneffiziente Lösung für Labore, die sehr geringe Konzentrationen von Analyten in Trinkwasserproben nachweisen wollen. Tabelle 6 zeigt die erreichbaren verbesserten Nachweisgrenzen durch die Verwendung des USN für einige wichtige Elemente, die für die Trinkwasseranalyse von entscheidender Bedeutung sind.

Tabelle 5. Liste der Wellenlängen, der entsprechenden Nachweisgrenzen (X_{LD}) und der Bestimmungsgrenzen (X_{Lo}) für die in der DIN EN ISO 11885-Methode zur Bestimmung der Wasserqualität unter Verwendung eines konzentrischen Zerstäubers enthaltenen Analyten. Mehrere Wellenlängen wurden als geeignete Wellenlängen für diese Art der Analyse für die meisten Analyten verifiziert, aber die mit der besten Empfindlichkeit und den niedrigsten X_{LD} und X_{Lo} sind hier aufgeführt.

Analyt	Wellenlänge (nm)	Beobachtungsmodus, alle iFR	X_{LD} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	X_{Lo} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ag	328.068	Axial	0.87	2.61
Al	167.079	Axial	0.14	0.42
As	189.042	Axial	1.48	4.44
B	249.773	Axial	0.71	2.13
Ba	233.527	Axial	0.06	0.18
Be	234.861	Axial	0.03	0.09
Bi	223.061	Axial	0.84	2.52
Ca	315.887	Radial	2.93	8.79
Cd	214.438	Axial	0.09	0.27
Co	228.616	Axial	0.16	0.48
Cr	267.716	Axial	0.09	0.27
Cu	324.754	Axial	0.22	0.66
Fe	238.204	Axial	0.11	0.33
Ga	287.424	Axial	1.21	3.63
In	325.609	Axial	2.58	7.74
K	766.490	Radial	13.0	39.0
Li	670.791	Radial	0.58	1.74
Mg	279.553	Radial	0.13	0.39

Analyt	Wellenlänge (nm)	Beobachtungsmodus, alle iFR	X_{LD} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	X_{Lo} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Mn	257.610	Axial	0.003	0.009
Mo	202.030	Axial	0.43	1.29
Na	589.592	Radial	5.19	15.57
Ni	231.604	Axial	0.6	1.8
P	177.495	Axial	1.54	4.62
Pb	220.353	Axial	0.83	2.49
S	180.731	Axial	1.68	5.04
Sb	206.833	Axial	1.18	3.54
Se	196.09	Axial	2.29	6.87
Si	212.412	Axial	1.67	5.01
Sn	189.989	Axial	0.74	2.22
Sr	407.771	Axial	0.01	0.03
Ti	334.941	Axial	0.04	0.12
U	367.007	Axial	1.65	4.95
V	290.882	Axial	0.87	2.61
W	207.911	Axial	0.5	1.5
Zn	206.200	Axial	0.37	1.11
Zr	339.198	Axial	0.07	0.21

Tabelle 6. Durch den Einsatz des Ultraschallzerstäuber (USN) erzielte Verbesserung der X_{LD} und X_{LQ} Werte, die für einige wichtige Analyten in der Trinkwasseranalyse von Bedeutung sind.

Analyt	Wellenlänge (nm)	Beobachtungsmodus, alle iFR	X_{LD} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	X_{LQ} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Verbesserungsfaktor im Vergleich zum normalen Glaszerstäuber
As	189.042	Axial	0.40	1.2	3.7
Be	234.861	Axial	0.01	0.03	3.0
Cd	214.438	Axial	0.02	0.06	4.5
Ga	287.424	Axial	0.08	0.24	15.1
In	325.609	Axial	0.77	2.31	3.4
Mg	279.553	Radial	0.03	0.09	4.3
Mo	202.030	Axial	0.04	0.12	10.8
Pb	220.353	Axial	0.19	0.57	4.4
Sb	206.833	Axial	0.28	0.84	4.2
Sn	189.989	Axial	0.15	0.45	4.9
U	409.014	Axial	1.14	3.42	3.5
V	290.882	Axial	0.17	0.51	5.1

Linearität

Die Kalibrierkurven für die verschiedenen Wellenlängen ergaben R^2 -Werte von mehr als 0,9997 über einen Kalibrierbereich von 0-10.000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für Alkali-elemente und bis zu 1.000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für andere Analyten (Beispiel einer Kalibrierkurve in Abbildung 1).

Genauigkeit

Die Methode nach DIN EN ISO 11885:2009 erfordert eine Wiederfindungsraten von $\pm 20\%$ aufgestockten Konzentrationsmengen innerhalb des bekannten Wertes liegen, der hinzugefügt wurde. Die meisten Wiederfindungen in dieser Studie lagen im Bereich von $\pm 15\%$ mit einigen Ausnahmen, deren Wiederfindungen wiederum innerhalb des zulässigen Intervalls von $\pm 20\%$ lagen (Abbildung 2).

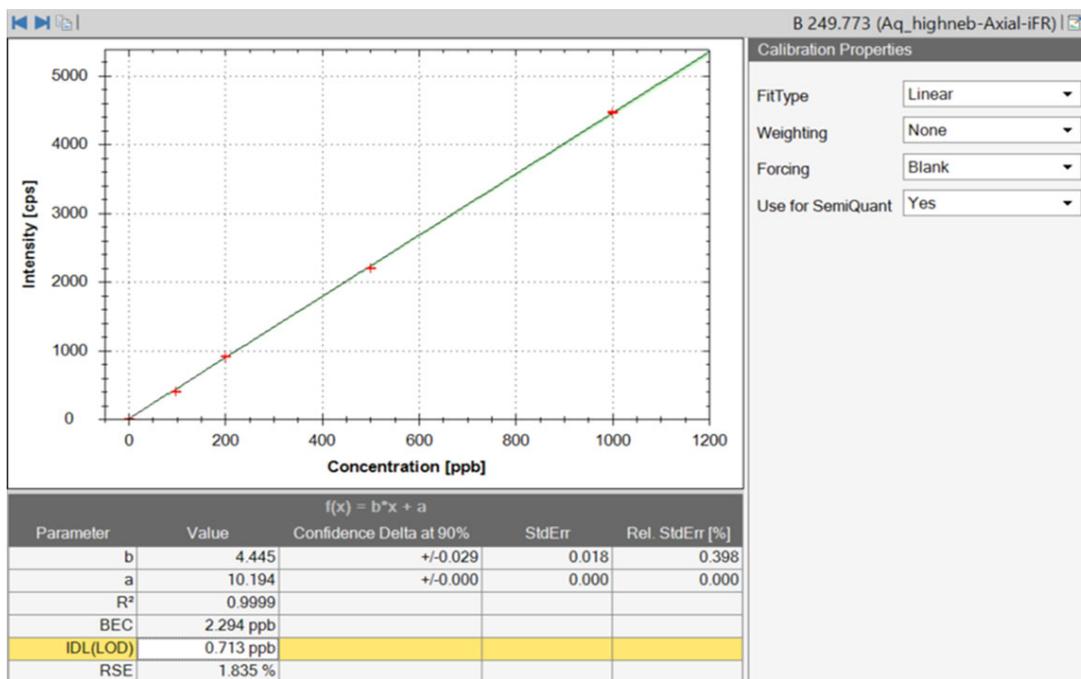


Abbildung 1. Kalibrierungskurve für Bor (249,773 nm) im axialen Beobachtungsmodus. Diese Kurve befindet sich im Abschnitt "Konzentrationen" im LabBook der Qtegra ISDS Software. Unterhalb dieser Kurve wird die Nachweisgrenze (X_{LD} als IDL) angezeigt.



Abbildung 2. Wiederfindungsrate in Flusswasser sowie einer simulierten Abwasserprobe. Die gestrichelte Linie zeigt die maximal zulässige Wiederfindung von $\pm 20\%$ wie in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 vorgegeben.

Matrixeffekte und nicht-spektrale Interferenzen

Die Wiederfindungsrate des internen Standards lag während der gesamten Versuchsdauer und in allen Arten von Probenmatrizen zwischen 80 und 110 %, was zeigt, dass es keine Matrixunterdrückung/-erhöhung oder nicht-spektrale Interferenzen gab, wodurch die Genauigkeit der Daten gewährleistet ist (Abbildung 3).

Robustheit

Es wurden Messungen durchgeführt, um die Anwendbarkeit der entwickelten Methode für tägliche

Analyse von Proben in analytischen Laboratorien zu testen. Für diese Studie wurden drei Stabilitätstests unter Verwendung der in Tabelle 1 beschriebenen Methodenparameter durchgeführt. Methode eins aus Tabelle 1 wurde auf zwei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Geräten im Labor von Thermo Fisher Scientific in Bremen, Deutschland, getestet. Die zweite Methode wurde im Labor des Niedersächsischen Landesgesundheitsamtes in Aurich, d. h. unter Verwendung eines Ultraschall-Zerstäubers (USN), durchgeführt.

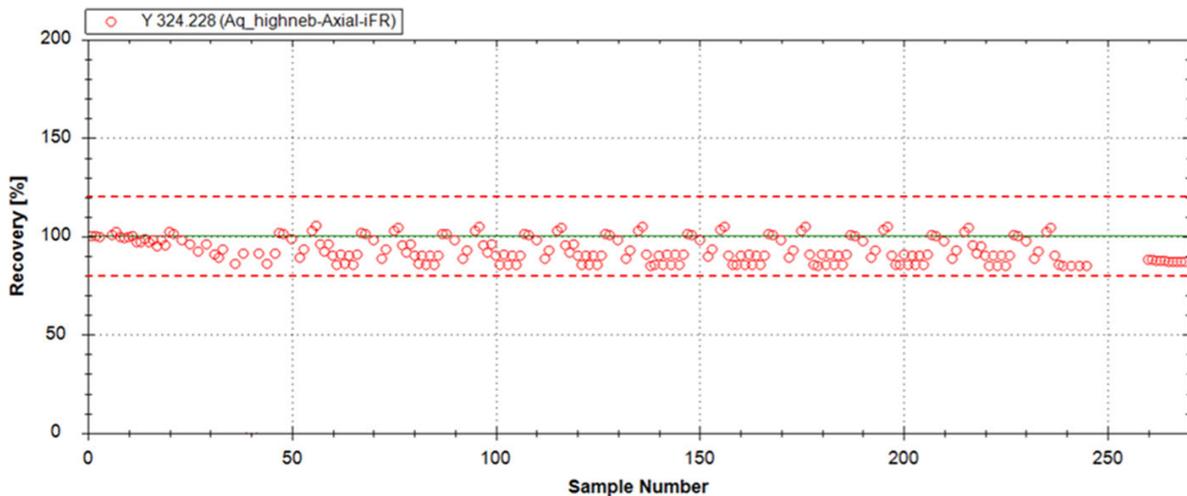


Abbildung 3. Beispiel für die Wiederfindung des internen Standards im Axialmodus auf Instrument 1.

Jede Stabilitätsprüfung begann mit mindestens drei Blindmessungen, gefolgt von den Kalibrierungsstandards, der Analyse des höchsten Standards als unbekannte Probe (bei der die resultierende Konzentration innerhalb von ± 5 % des erwarteten Werts lag), QCs (Tabelle 2, Tabelle 3) und schließlich Proben, wie in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 beschrieben. Alle drei QCs wurden jeweils im Abstand von jeweils 10 Proben wiederholt, um die Richtigkeit und Präzision über längere Analysezeiten zu gewährleisten.

Es wurde festgestellt, dass alle drei Geräte in Bezug auf die Signalstabilität und Reproduzierbarkeit an einem typischen Arbeitstag vergleichbare Leistungen erbringen. Die Wiederfindungsraten der Analyten in beiden CRMs und dem Kalibrierungsstandard 2 (der als QC verwendet wurde) lagen zwischen 80 und 120 % während einer 8-stündigen Analyse (Abbildung 4, 5 und 6). Die Wiederfindungen einer aufgestockten Flusswasserprobe während des Messzeitraums lag zwischen 90 und 110 % an allen Geräten (Abbildung 7).

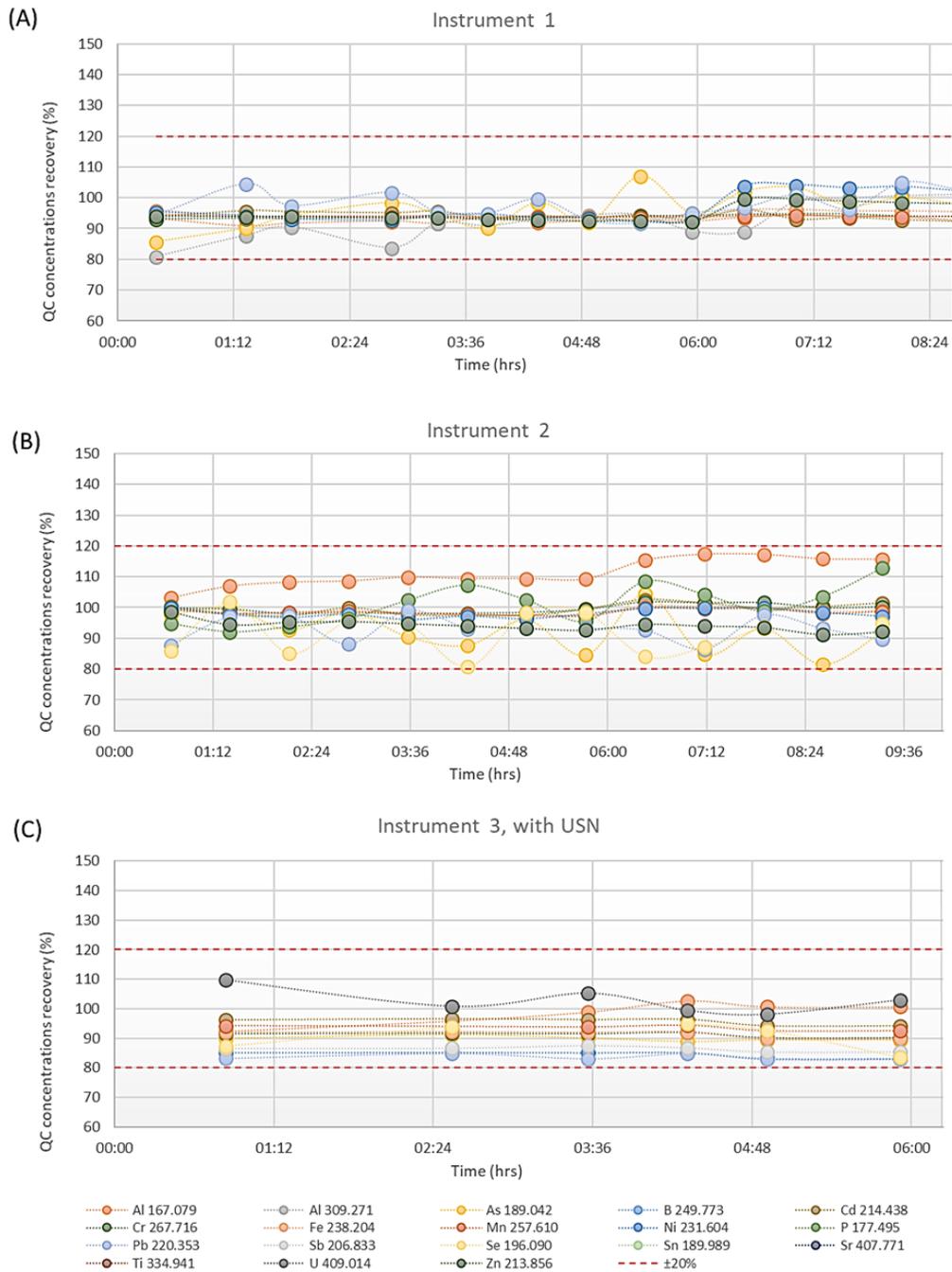


Abbildung 4. Langzeitexperimente, die die Wiederfindungen von Zielelementen im QC-Standard AQO-128-151, 1.000-fach verdünnt, zeigen. Die Daten wurden auf drei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Systemen ermittelt. Die gestrichelte Linie stellt das maximal zulässige Wiederfindungsintervall (± 20 %) dar, wie in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 angegeben. Zusätzliche Experimente mit dem USN (Tafel C) wurden im Labor des Kunden durchgeführt, wo eine geringere Anzahl von Messungen vorgenommen wurde.

Kurze Expositionszeiten von 15 s im axialen iFR-Modus und 5 s im radialen iFR-Modus lieferten ausgezeichnete Nachweisgrenzen für alle Analyten (Tabelle 5). Da alle Wellenlängen gleichzeitig in einem einzigen Modus

analysiert werden konnten, betrug die Analysenzeit pro Probe nur 2 Minuten und 20 Sekunden, einschließlich Probenaufnahme, Messung und Spülung.

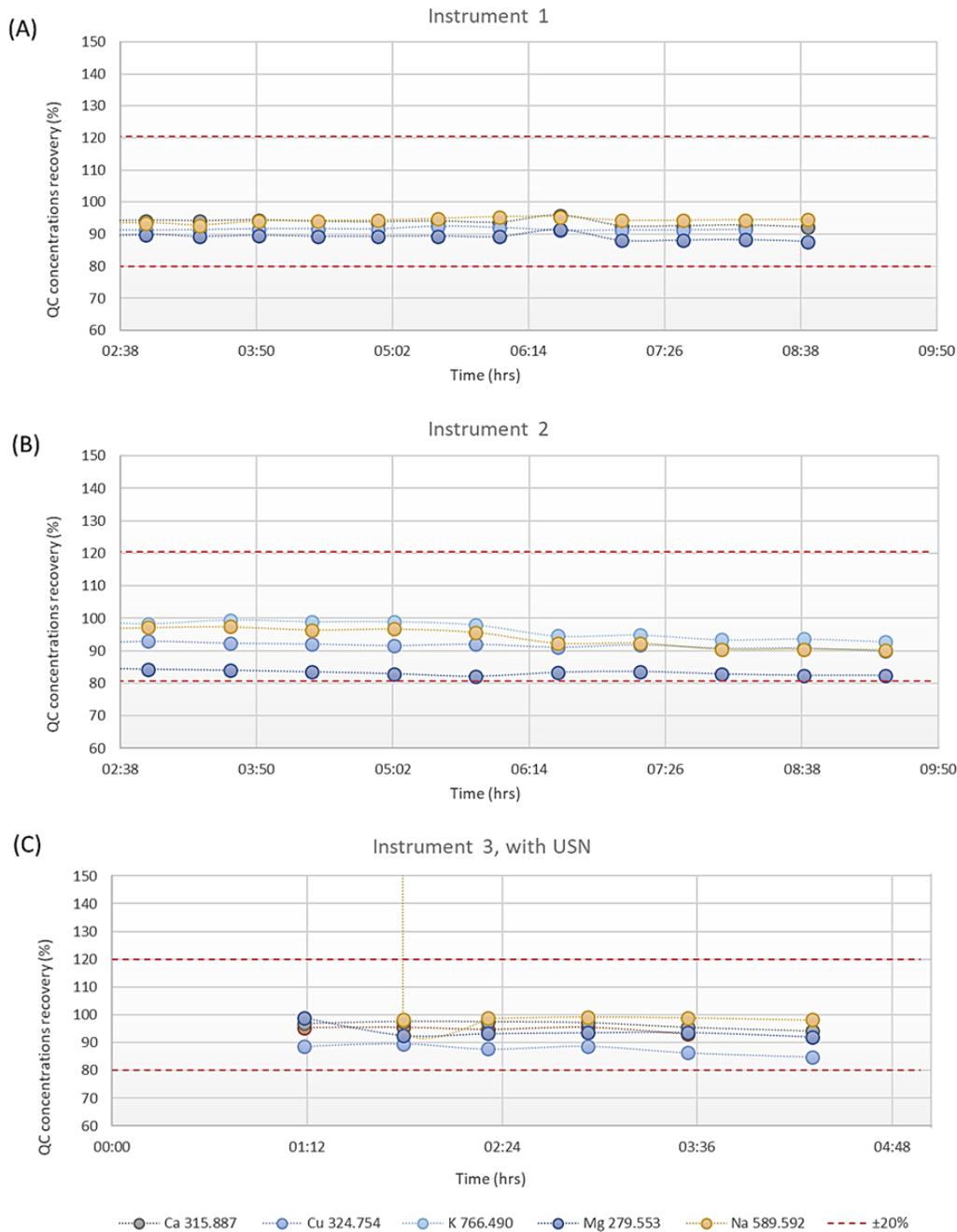


Abbildung 5. QC-Standardwiederfindungen von AQO-127-711, 100-fach verdünnt, in Stabilitätsexperimenten auf drei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Systemen. Die gestrichelte Linie stellt das maximal zulässige Wiederfindungsintervall ($\pm 20\%$) dar, wie in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 angegeben. Zusätzliche Experimente mit dem USN (Tafel C) wurden im Kundenlabor durchgeführt, wo eine geringere Anzahl von Messungen vorgenommen wurde.

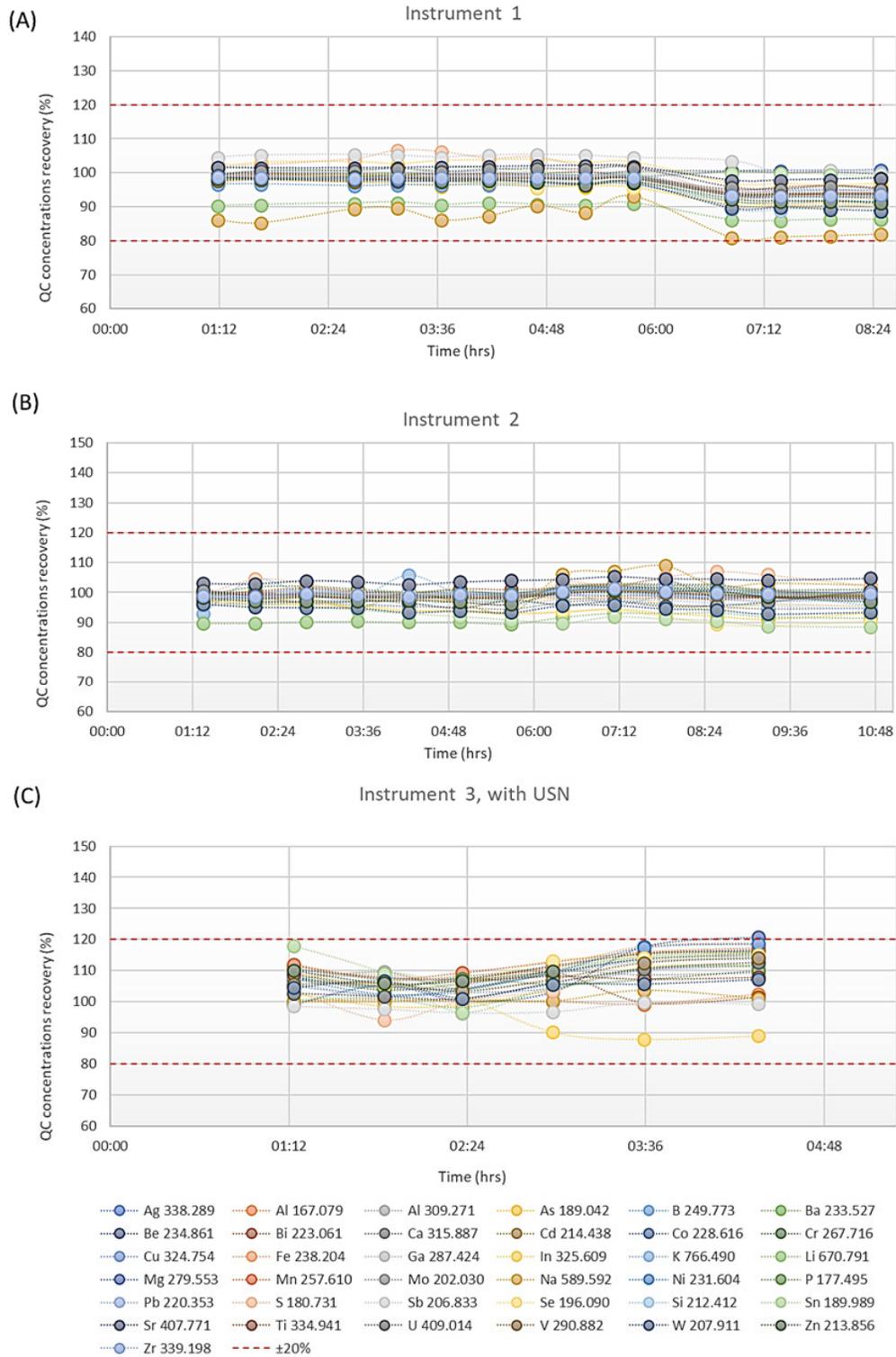


Abbildung 6. Wiederfindungen von Analyten im Kalibrierungsstandard 2 (200 µg-L⁻¹), der als QC-Standard verwendet und alle 10 Wasserproben analysiert wurde, um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aller in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 enthaltenen Analyten zu demonstrieren. Diese Daten wurden von drei verschiedenen ICAP PRO XP ICP-OES Duo Systemen erhalten (die Anzahl der Messungen war in Panel C geringer, da diese im Kundenlabor durchgeführt wurde). Die gestrichelte Linie stellt das maximal zulässige Wiederfindungsintervall (±20 %) dar, wie in der Methode DIN EN ISO 11885:2009 angegeben.

Instruments 1 and 2

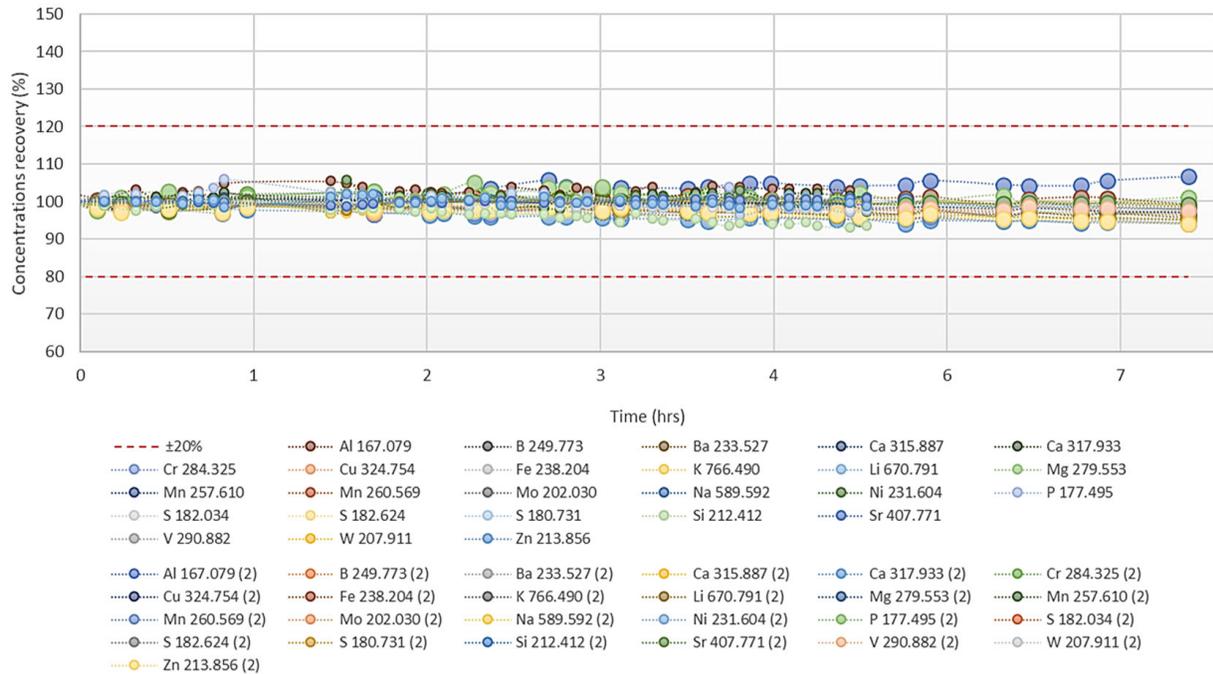


Abbildung 7. Wiederfindungsraten für die verschiedenen Analyte in Flusswasserproben, wie in Tabelle 8 angegeben, die die Stabilitätseigenschaften der beiden verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo-Systeme - Geräte 1 (kleine Kreise) und 2 (große Kreise) - über mehrere Stunden ununterbrochener Analyse von Wasserproben zeigen. Die Zeitachse beginnt mit der ersten Messung der Probe und umfasst nicht die Zeit, die für die Durchführung des Kalibrierungsblocks des Tages benötigt wird..

Tabelle 7. Zusammensetzung der partikulären Spurenelemente in der Teichwasserprobe. Die gemessenen Proben waren im Verhältnis zum ursprünglichen Probenvolumen achtmal höher konzentriert.

Analyt und Wellenlänge (nm)	Konzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ag 338.289	<DL
Al 167.079	143.4
As 189.042	<DL
B 249.773	<DL
Ba 455.403	0.8
Be 313.042	<DL
Bi 223.061	<DL
Ca 315.887	30.3
Cd 214.438	<DL
Co 238.892	<DL
Cu 324.754	7.1
Cr 283.563	<DL
Fe 238.204	63.7
Ga 294.364	<DL
In 325.609	<DL
K 766.490	57.8
Mg 279.553	20.9
Mn 257.610	0.3

Analyt und Wellenlänge (nm)	Konzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Mo 202.030	<DL
Na 589.592	16.8
Ni 231.604	<DL
P 177.495	3.2
Pb 220.353	<DL
Sb 217.581	<DL
Se 196.090	<DL
S 180.731	15.1
Si 212.412	457.1
Sn 189.989	<DL
Sr 407.771	0.2
Ti 334.941	8.8
U 367.007	<DL
V 309.311	<DL
W 239.709	<DL
Zn 213.856	<DL
Zr 339.198	0.4

Die Konzentration von Partikeln in der Teichwasserprobe ist in Tabelle 7 angegeben. Diese Werte sind für Untersuchungen relevant, bei denen die Gesamtzusammensetzung der Probe von Interesse ist - sowohl gelöste Elemente (Abbildung 8 im Haupttext; Tabelle 9 und Tabelle 10 im Anhang) als auch solche, die in der nicht gelösten Partikelfraktion der Proben vorhanden sind.

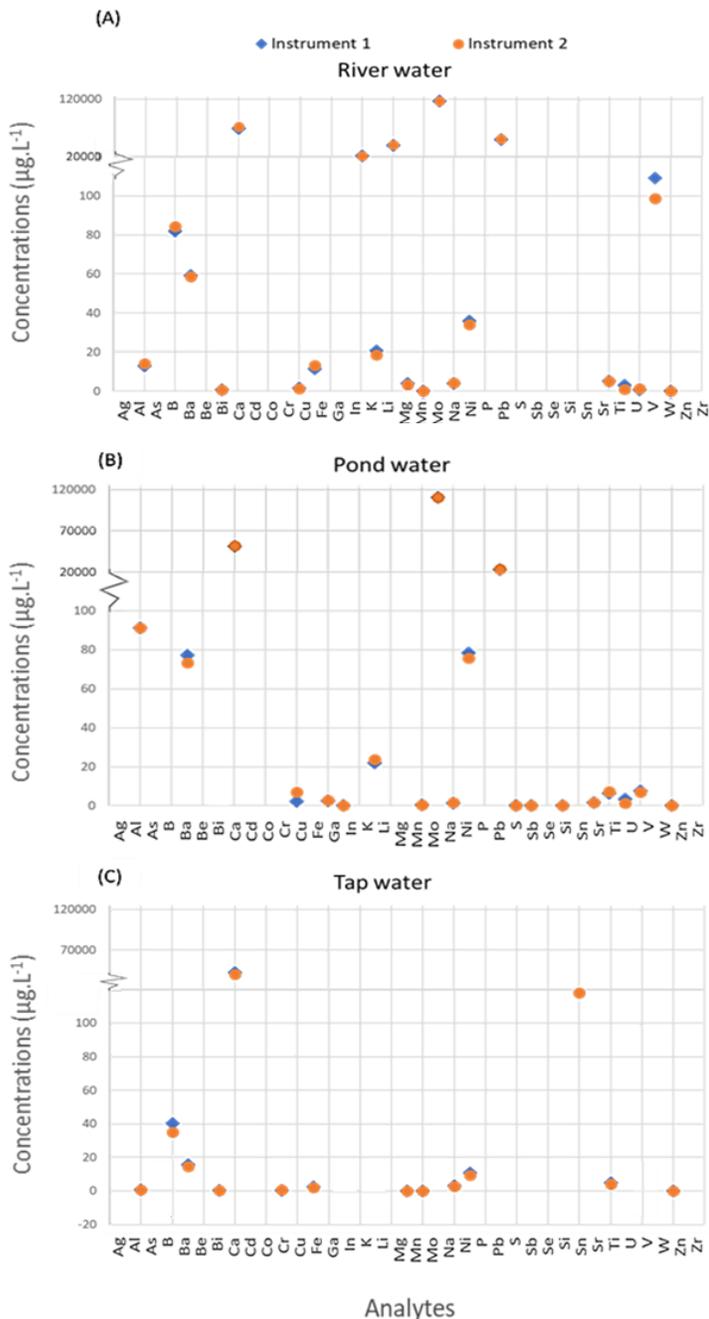


Abbildung 8. Diagramme zum Vergleich der Zusammensetzung der gelösten Spurenelemente von Fluss-, Teich- und Leitungswasserproben mit drei verschiedenen Geräten gemessen.

Schlussfolgerungen

Diese Applikationsnote demonstriert die Eignung des iCAP PRO XP ICP-OES Duo für die Wasseranalyse gemäß den Anforderungen und Richtlinien die in der DIN EN ISO 11885:2009 Methode beschrieben sind. Durch den Einsatz von drei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Geräten in zwei verschiedenen Laboren konnte eine schnelle, hochempfindliche, zuverlässige und robuste Analyse verschiedener Wasserprobenarten erreicht werden, welche die hervorragende Datenreproduzierbarkeit, Zuverlässigkeit und Robustheit der Geräte belegt.

- Für alle im Geltungsbereich der DIN EN ISO 11885 Methode genannten Zielelemente wurden weite lineare dynamische Bereiche erreicht; für die meisten Analyten wurden 0 bis $1.000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und für die wichtigsten Elemente in höheren Konzentrationsbereichen sogar bis zu $10.000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (im Radialmodus) erzielt. Diese Ergebnisse waren über die drei verschiedenen Geräte hinweg konsistent und erfüllen die Anforderungen der DIN EN ISO 11885:2009 Methode vollständig.
- Das iCAP PRO XP ICP-OES bietet die Flexibilität, die zu verwendenden analytischen Wellenlängen in Abhängigkeit von den erwarteten Elementkonzentrationen und dem Vorhandensein potenzieller Interferenzen zu wählen. Die für die Verwendung in Wasserproben geeigneten Wellenlängen wurden charakterisiert und die optimalen Wellenlängen für die oben beschriebene Methode ermittelt.
- Die notwendige Empfindlichkeit zur Erreichung von Nachweisgrenzen im sub $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Bereich wurde für 75 % der Zielanalyten erreicht, die restlichen Analyten konnten mit Nachweisgrenzen im niedrigen $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Bereich bereits mit einem normalen Glas-Zerstäuber gemessen werden. Die Anforderungen der DIN EN ISO 11885 Methode wurden voll erfüllt und in vielen Fällen übertroffen.
- Noch niedrigere Nachweisgrenzen und eine höhere Empfindlichkeit können durch die Kopplung des iCAP PRO XP ICP-OES Duo mit einem Ultraschall-Zerstäuber (USN) erreicht werden, wenn es erforderlich ist, sehr niedrige $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Konzentrationen zu bestimmen, die zur Einhaltung der Trinkwasserverordnung erforderlich sind.

- Zwei CRMs wurden erfolgreich während Langzeitexperimenten analysiert, und es wurde eine ausgezeichnete Wiederfindung für die Analyten im Vergleich zu den zertifizierten Konzentrationen erzielt, was die Signalstabilität und Robustheit des iCAP PRO XP Duo ICP-OES im zeitlichen Verlauf belegt.
- Für aufgestockte Proben wurden Wiederfindungswerte innerhalb des erwarteten Bereichs ($\pm 20\%$) erreicht.
- Hervorragende Systemrobustheit, laborübergreifende Genauigkeit und Reproduzierbarkeit wurden auf drei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Geräten in zwei verschiedenen Labors erreicht.
- Mit dieser Multielement-Methode wurde eine schnelle Analyse für alle Ziel-Analyten sowohl im axialen als auch im radialen Modus (2 min 20 s pro Probe) erreicht. Dies ermöglichte einen hohen Probendurchsatz bei minimalen Ausfallzeiten, so dass keine Benutzerinteraktion über längere Zeiträume erforderlich war. Dies ist besonders wichtig für analytische Prüflaboratorien, in denen täglich Hunderte von Proben analysiert werden müssen.

Referenz

1. DIN EN ISO 11885:2009—Wasserbeschaffenheit—Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11885:2009.

Anhang

Dieser Anhang enthält Daten zur Zusammensetzung der gelösten Spurenelemente verschiedener Wasserproben, die in der vorliegenden Studie mit zwei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Geräten analysiert wurden. Diese Daten sind in Abbildung 8 im Haupttext der Applikationsnote dargestellt.

Tabelle 8. Die Konsistenz der Ergebnisse für die Konzentrationen gelöster Spurenelemente in einer Flusswasserprobe, die mit zwei verschiedenen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Systemen analysiert wurden.

Probe	Konzentrationen in Flusswasser ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	Instrument 1	Instrument 2
Ag 328.068	<DL	<DL
Al 167.079	12.9	14.2
As 189.042	<DL	<DL
B 249.773	82.3	84.8
Ba 233.527	59.7	58.8
Be 234.861	<DL	<DL
Bi 223.061	0.5	0.6
Ca 315.887	70,338.1	72,597.2
Cd 214.438	<DL	<DL
Co 228.616	<DL	<DL
Cr 283.563	<DL	<DL
Cu 324.754	1.6	1.2
Fe 238.204	11.4	13.1
Ga 287.424	<DL	<DL
In 325.609	<DL	<DL
K 766.490	22,267.4	22,603.4
Li 670.791	20.7	18.7
Mg 279.079	40,790.0	41,566.5
Mn 257.610	3.9	3.4
Mo 202.030	<DL	<DL
Na 589.592	117,837.5	117,684.6
Ni 231.604	3.9	4.1
P 177.495	36.2	34.3
Pb 220.353	<DL	<DL
S 180.731	50409.5	51431.4
Sb 206.833	<DL	<DL
Se 196.090	<DL	<DL
Si 212.412	232.0	221.0
Sn 189.989	<DL	<DL
Sr 407.771	692.0	624.5
Ti 334.941	<DL	<DL
U 367.007	5.0	5.2
V 290.882	<DL	<DL
W 207.911	<DL	<DL
Zn 213.856	109.5	99.0
Zr 339.198	<DL	<DL

Tabelle 9. Konzentrationen gelöster Spurenelemente in der Teichwasserprobe mit zwei unterschiedlichen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Systemen gemessen.

Probe	Konzentrationen in Teichwasser (µg·L ⁻¹)	
	Instrument 1	Instrument 2
Ag 328.068	<DL	<DL
Al 167.079	91.2	91.3
As 189.042	<DL	<DL
B 249.773	135.7	139.2
Ba 233.527	77.2	73.4
Be 234.861	<DL	<DL
Bi 223.061	<DL	<DL
Ca 315.887	51,298.0	51,969.6
Cd 214.438	<DL	<DL
Co 228.616	<DL	<DL
Cr 283.563	<DL	<DL
Cu 324.754	2.3	6.9
Fe 238.204	858.0	717.2
Ga 287.424	2.7	2.8
In 325.609	<DL	<DL
K 766.490	8,578.2	7,769.10
Li 670.791	22.1	23.8
Mg 279.079	9,338.6	8,486.7
Mn 257.610	705.3	578.6
Mo 202.030	<DL	<DL
Na 589.592	110,698.5	110,374.3
Ni 231.604	1.3	1.5
P 177.495	78.6	75.8
Pb 220.353	<DL	<DL
S 180.731	22,907.3	23,311.0
Sb 206.833	<DL	<DL
Se 196.090	<DL	<DL
Si 212.412	7,217.2	7,282.0
Sn 189.989	<DL	<DL
Sr 407.771	355.2	300.7
Ti 334.941	1.7	1.6
U 367.007	6.5	7.4
V 290.882	<DL	<DL
W 207.911	7.5	6.9
Zn 213.856	881.2	811.2
Zr 339.198	<DL	<DL

Tabelle 10. Konzentrationen gelöster Spurenelemente in einer Leitungswasserprobe mit zwei unterschiedlichen iCAP PRO XP ICP-OES Duo Systemen gemessen.

Probe	Konzentrationen in Leitungswasser (µg·L ⁻¹)	
	Instrument 1	Instrument 2
Ag 328.068	<DL	<DL
Al 167.079	0.6	0.7
As 189.042	<DL	<DL
B 249.773	40.4	35.2
Ba 233.527	15.8	14.6
Be 234.861	<DL	<DL
Bi 223.061	0.5	0.4
Ca 315.887	41,619.9	39,576.1
Cd 214.438	<DL	<DL
Co 228.616	<DL	<DL
Cr 283.563	0.3	0.7
Cu 324.754	142.6	138.0
Fe 238.204	2.5	2.0
Ga 287.424	<DL	<DL
In 325.609	<DL	<DL
K 766.490	2,560.1	2,675.4
Li 670.791	<DL	<DL
Mg 279.079	3766.9	3617.5
Mn 257.610	0.2	<DL
Mo 202.030	<DL	<DL
Na 589.592	13,814.2	12,241.3
Ni 231.604	3.0	2.7
P 177.495	10.7	9.4
Pb 220.353	<DL	<DL
S 180.731	12,111.4	11,261.3
Sb 206.833	<DL	<DL
Se 196.090	<DL	<DL
Si 212.412	8,852.3	8,758.6
Sn 189.989	<DL	<DL
Sr 407.771	127.8	118.0
Ti 334.941	<DL	<DL
U 367.007	5.0	4.1
V 290.882	<DL	<DL
W 207.911	2.1	3.0
Zn 213.856	295.2	328.6
Zr 339.198	<DL	<DL

Weitere Informationen finden Sie unter

thermofisher.com/icp-oes

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. ©2021 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. SPEX CertiPrep is a trademark of SPEX CertiPrep Group LLC, Inc. Tygon is a trademark of Saint-Gobain Corporation. Teledyne CETAC Technologies is a trademark of Teledyne Instruments Inc. Sigma-Aldrich is a trademark of Sigma-Aldrich Co LLC. All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries. This information is presented as an example of the capabilities of Thermo Fisher Scientific Inc. products. It is not intended to encourage use of these products in any manners that might infringe the intellectual property rights of others. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all locations. Please consult your local sales representative for details. **AN44480-DE 1021S**

ThermoFisher
SCIENTIFIC