

An die  
Mitarbeiter des AA **I W 1**  
mit der Bitte um STELLUNGNAHME  
bis zum **20.01.1999**  
NAWI **an Fr. Dr. Bunde**

NAW I W 1

96-98

DIN 38406-29 : **Hannover, 06.10.1998**

## Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (E29)

### Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Genormte Verfahren gelten nach ihrer Erstellung als validiert.

Nach DIN EN ISO 8402 ist "Validierung" definiert als: "Bestätigen aufgrund einer Untersuchung und durch Bereitstellung eines Nachweises, daß die besonderen Forderungen für einen speziellen, beabsichtigten Gebrauch erfüllt worden sind".

Die hier beschriebene Validierung von Normverfahren (im folgenden "Basisvalidierung" genannt) kann nicht den gesamten Validierungsprozeß abdecken. Sie beschäftigt sich lediglich mit den im Zuge der Erstellung eines Analysenverfahrens notwendigen Validierungsschritten.

Ziel der Basisvalidierung ist es, durch gemeinsame Untersuchungen der am Normungsprozeß beteiligten Laboratorien nachzuweisen, daß das genormte Verfahren in der täglichen Praxis die Anforderungen der vorgesehenen analytischen Anwendung erfüllt. In die Validierung werden deshalb neben den reinen Verfahrenskennwerten auch solche Erfahrungen aus dem Normungsprozeß einbezogen, die den Analytiker über die experimentellen Grundlagen informieren und ihm wertvolle Hilfen bei der Anwendung der Norm bieten.

Die weiteren notwendigen Validierungsschritte (Vergleich mit den Qualitätsforderungen des Auftraggebers und der Nachweis ihrer Erfüllung) müssen in der praktischen Anwendung durch den Anwender erbracht werden.

Um die Basisvalidierung nachvollziehbar zu machen, sollen in einer besonderen Dokumentation zu den einzelnen Abschnitten der Norm erläuternde Angaben gemacht werden. Diese Erläuterungen zum Validierungsprozeß sollten bereits bei der Normerstellung beachtet werden. Die Normenvorschrift selbst wird nur die Ergebnisse der Validierung enthalten.

Bei der Durchführung und Auswertung von Ringversuchen sollte beachtet werden, daß diese Versuche nicht nur das Ziel haben, Aussagen zur Reproduzierbarkeit zu machen, sondern daß sie auch dem Nachweis dienen, ob die Methode in verschiedenen Labors brauchbare Ergebnisse liefert und praktikabel ist.

Neben diesen Angaben sollte die Dokumentation Auskunft darüber geben, aufgrund welcher Überlegungen und Prüfungen die Anwendung gesundheits- und umweltschädigender Reagenzien und Lösemittel vermieden bzw. minimiert wurde. Falls erforderlich, sind Hinweise zum Arbeitsschutz und zur Entsorgung von Abfallreagenzien zu geben.

Die Erläuterungen werden vom jeweiligen Obmann eines Normungsarbeitskreises vor der Verabschiedung der Norm zum Weißdruck erstellt und beim Obmann des I W 1 hinterlegt. Den Obleuten wird empfohlen, aus Gründen der Rückverfolgbarkeit die Rohdaten zur Basisvalidierung (z.B. Kalibrierkurven, Zertifikate zu Referenzmaterialien) zu archivieren. Die Dokumentation wird auf Anfrage zugänglich gemacht.

Zu den einzelnen Abschnitten einer Norm sollen - sofern erforderlich - qualitätsrelevante Erläuterungen gegeben werden. Die folgende Aufzählung stellt keinen verbindlichen Leistungskatalog dar; Auswahl und Umfang der Erläuterungen müssen dem angestrebten Normungsziel angepaßt werden.

## 1. Anwendungsbereich

### - Erfasste Parameter : 61 Elemente

Für die in dieser Norm **nicht erfaßten Elemente** liegen besondere Situationen vor:

**Titan** besitzt fünf stabile Isotope, von denen das Hauptisotop  $^{48}\text{Ti}$  aber auch alle anderen Isotope (46, 47, 49 50) speziell durch in Wasserproben fast immer vorhandenen Schwefel (z.B. als Sulfat) gestört werden. Darüber hinaus existiert für die Messung von Titan mit der ICP-OES Norm (E22) ein sehr geeignetes Verfahren.

**Eisen** besitzt drei Isotope mit sehr geringer Häufigkeit. das Hauptisotop  $^{56}\text{Fe}$  ist bei den Quadrupolgeräten durch das Plasmagas (Bildung von Argonsauerstoff) stark gestört.

**Niob und Tantal** sind im analytischen Alltag nur selten gefragt. Darüber hinaus ist für diese Elemente in aller Regel eine separate Probenvorbereitung mittels Flußsäure erforderlich, da wäßrige Meß- und Kalibrierlösungen sehr instabil sind. (Verringerung der Konzentration im Stundenbereich). Prinzipiell lassen sich Niob und Tantal in flußsauren Lösungen sehr gut messen.

**Osmium** ist prinzipiell meßbar, sofern man kein flüchtiges Osmiumtetroxyd vorliegen hat. Auch Osmium ist im analytischen Alltag nur selten gefragt. Darüber hinaus erfordert die Analyse von Osmium gesonderte Erfahrungen, die im Kreis der Teilnehmer dieses AK nicht vorhanden waren.

**Quecksilber:** Auch für Quecksilber ist eine separate Probenvorbereitung notwendig. Da Quecksilber in sehr unterschiedlichen Formen vorliegen kann, ist das Handling in der ICP-MS nicht unkritisch.

Weiterhin sah der Arbeitskreis keine Notwendigkeit Quecksilber in die Norm aufzunehmen, da eine sehr gute AAS-Norm für dieses Element vorliegt. Grundsätzlich läßt sich Quecksilber allerdings mit der ICP-MS bestimmen.

Die **Elemente der Laboratmosphäre** und alle **Edelgase**, die im Trägergasstrom vorhanden sind, lassen sich ohne besondere Vorrichtungen zur Abtrennung dieser Gase nicht analysieren.

**Fluorid, Chlorid, Silicium, Phosphor und Schwefel** sind aus unterschiedlichen Gründen (Bestandteil der Matrix, Nachweisvermögen, Störungen) nicht mit dieser Technik nicht im unteren Spurenbereich zu analysieren.

Ansonsten sind alle übrigen stabilen Elemente in dieser Norm erfaßt.

## - **Arbeitsbereich**

### - **geprüfte Matrices :**

im Rahmen des Ringversuchs zur Bestimmung der Kenndaten wurden folgende Matrices geprüft:

1 natürliche Wasserprobe mit Aufstockungen in geringen Konzentrationen (siehe Anlagen 9 und 10)

2 Königswasseraufschlußlösung (siehe Anlage 9)

3 Synthetische Testlösung (siehe Anlage 9)

Darüber hinaus wurden im Rahmen der Arbeit des AK's eine Reihe weiterer Abwässer untersucht (AK interne Ringversuche; Ergebnisse liegen beim Obmann).

### - **geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich**

Da bei diesem Verfahren ein streng linearer Zusammenhang zwischen Intensität der Ionen und der Konzentration der zu bestimmenden Elemente über mehrere Zehnerpotenzen besteht, wurde im Rahmen des Ringversuchs lediglich der Bereich zwischen unterem Anwendungsbereich und oberem Kalibrationspunkt (Größenordnung bis max. 1000 µg/L) getestet.

### - **Selektivität / Spezifität :**

Im Vergleich zu anderen atomspektrometrischen Verfahren, z.B.: der ICP-OES sind die Signale im Massenspektrum wegen der sehr genau bekannten Isotopenverhältnisse der Elemente in der Regel sehr selektiv. Eine Zuordnung ist in diesem Verfahren wesentlich einfacher als in der ICP-OES. Erschwert wird diese lediglich durch Störungen der Signale (siehe Norm Kapitel über Störungen) durch Molekülonen oder bei monoisotopischen Elementen (z.B. <sup>55</sup>Mn).

## - **mögliche Erweiterungen des Verfahrens**

Für diese Anwendungen gilt die Basisvalidierung nicht.

Die mögliche Erweiterung zu **höheren Konzentrationsbereichen** ist von dem Gerätetyp abhängig (Behandlung von hohen Ionenströmen, Totzeit des Detektors) und von Störungen durch andere Innen und eventuell durch Memoryeffekte. Im Idealfall empfiehlt sich eine einfache und sehr präzise auszuführende Verdünnung.

Die mögliche Erweiterung zu **niedrigeren Konzentrationsbereichen** ist vor allem von sauberen Reagenzien abhängig, erst in zweiter Linie von der Empfindlichkeit des Gerätes.

Die möglichen **Matrixeffekte** sind durch Verdünnung der Lösungen und/oder durch angepaßte Kalibrierlösungen auszugleichen.

## 2. **Störungen**

-

Auf mögliche Störungen und deren Vermeidung wird in der Norm ausführlich eingegangen. (siehe hierzu Kapitel 5, Tabellen 2, 3 und 4 sowie die Anlagen 2 bis 6). Darüber hinaus gibt es zahlreiche Veröffentlichungen in der Fachliteratur zu diesem Thema (siehe hierzu Literaturangaben im Anhang der Norm). Die meisten Störungen die auftreten können, sind dadurch beschrieben. Darüber hinaus gehende Störungen spielen im Bereich der Gültigkeit dieser Norm kaum eine Rolle.

### 3. Chemikalien / Geräte

- **Blindwerte/Blindwertschwankungen :**

Die ICP-MS ist ein sehr nachweisstarkes Verfahren, dessen Nachweisvermögen im Wesentlichen limitiert wird durch die Blindwerte der verwendeten Chemikalien und Geräte. Die Schwankungen dieser Blindwerte können erheblich sein. Deshalb ist der untere Anwendungsbereich der Methode so gewählt worden, daß die Blindwertproblematik in der Regel keine Probleme bereiten sollte (s. Tabelle 1). Weitere Angaben zur Handhabung der Blindwerte sind in den Kapiteln 7 und 8 der Norm beschrieben. Siehe hierzu auch die Anlagen 8, 18, 19 und 20).

**Tabelle 1: Untere Grenze des Anwendungsbereichs  
Vergleich mit den Blindwerten des Ringversuchs**

Element	unterer Grenze des Anwendungsbereich DIN Norm ( ng /L )	Blindwerte Ringversuch Probe 1 Oberflächenwasser Spannweite ( ng /L )	Nachweisgrenzen ( ng / L )
As	1000	20 - 2100 ( 240 )	1-10
Ba	3000	1 - 900 ( 280 )	1-10
Cd	500	2 - 200 ( 50 )	1-10
Co	200	10 - 280 ( 60 )	1
Cr	1000	10 - 1200 ( 470 )	10-100
Cu	100-200	60 - 1900 ( 300 )	1-10
Mn	3000	2 - 2100 ( 340 )	1-10
Mo	300-500	4- 1000 ( 100 )	1-10
Ni	1000-3000	1 - 1000 ( 440 )	1-10
Pb	100-200	2 - 700 ( 176 )	1
Sb	200	5 - 700 ( 130 )	1
Sn	1000	40 - 2000 ( 265 )	1-10
Sr	300-500	2 - 597 ( 140 )	1
Tl	100-200	1 - 5000 ( 287 )	1
V	1000	2 - 1000 ( 102 )	1-10
Zn	1000-2000	50 - 2400 ( 300 )	1-10
Zr	200	10 - 400 ( 243 )	1-10

- **Spezielle Reinigungsverfahren :**

Es sind die in der Elementspurenanalytik gängigen Verfahren (z.B. Ausdämpfen der Geräte) anzuwenden. Siehe auch Kapitel 7 und 8 der Norm..

- **Haltbarkeit von Chemikalien, Lösungen, Standards :**

Die Haltbarkeit von Kalibrierstandards ist sowohl element-, als auch konzentrationsabhängig. Hierzu wurden einige Versuche durchgeführt (s. Anlage 1). Alle vorhandenen Erkenntnisse sind in die Kapitel 8.7 und 8.10.1. der Norm eingearbeitet worden.

- **Stabilität der Geräteparameter**  
siehe hierzu Kapitel 11.1 der Norm.
- **Häufig auftretende Kontaminationen / Hinweise zur Vermeidung :**

Speziell durch eine Reihe von Allgegenwartselementen ( z.B. Aluminium, Calcium, Natrium, Zink) kann es zur Kontamination der Reagenzien, sowie der Meß- und Bezugslösungen kommen. Vermeiden lassen sich solche Störungen z. B. durch den Einsatz von „clean-benches“ zur Probenvorbereitung, der Reinigung der Laborluft, bzw. dem Einsatz von Laminarfloweinrichtungen im Bereich der Auto-sampler.

Allerdings sind durch die im Vergleich zu den Nachweisgrenzen recht hohen unteren Anwendungsbereichen eine große Zahl dieser Kontaminationen bei der Anwendung dieser Norm nicht sehr kritisch. Siehe hierzu auch Kapitel 5.3.3. und 8.1 der Norm.

- **chromatographische Verfahren : getestete Trennphasen (auch im Test ungeeignete Trennbedingungen) :**  
entfällt.

- **Verfügbarkeit von Standard- und/oder Referenzmaterialien**

Einzelelementstandards (auch zertifiziert) werden von allen etablierten Reagenzienherstellern angeboten ( z.B. Merck, Alfa, Baker, Kraft). Referenzmaterialien sind ebenfalls erhältlich (z.B. BAM oder NBS).

#### 4. Proben / Probenaufbereitung

- **Hinweise zur Probenentnahme**  
siehe Kapitel 9 der Norm.

- **Probenstabilität / Probenkonservierung :**  
Hinweise hierzu finden sich in Kapitel 9 der Norm sowie in den dort zitierten Probenahmnormen. Bei hydrolyseempfindlichen Elementen (z.B. V) , ist für eine ausreichende Stabilisierung z.B: durch den Zusatz einer entsprechenden Menge Salzsäure zu sorgen.  
Jeder zusätzliche Arbeitsschritt mit der zu analysierenden Substanz birgt die Gefahr von Kontaminationen (speziell bei Allgegenwartselementen z.B. Al, Zn, oder Na) oder Elementverlusten (z.B. durch Absorption an Gefäßwänden) und ist deshalb so weit wie möglich zu vermeiden.

- **"clean up" :**  
keine Angaben

## 5. Kalibrierung

- **Art der Kalibrierung :**  
Es wird in der Regel eine Zweipunktkalibrierung durchgeführt. Da die Kalibrierung bei der ICP-MS unkritisch ist (Linearität über mehrere Dekaden, siehe Kapitel Arbeitsbereich) war eine eingehende Bearbeitung dieses Themas nicht notwendig.  
Weitere Einzelheiten sind im Kapitel 11.2 der Norm beschrieben.
- **Verwendete Referenz- / Kontroll- / Kalibriersubstanzen :**  
Kontroll- und Kalibriersubstanzen können aus käuflichen, zertifizierten Einzelementstandards hergestellt werden. Über die Haltbarkeit sind in Kapitel 8 Reagenzien der Norm Angaben gemacht (siehe hierzu auch Anlage 1).  
Der Einsatz von zertifiziertem Referenzmaterial zur Kalibrierung ist auf Grund der Verfügbarkeit der Einzelementstandards nicht sinnvoll.
- **Präzision bei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus :**  
Spezielle Untersuchungen über die Präzision der Kalibrierung bei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus sind nicht durchgeführt worden. Allerdings sind aus der Auswertung der Ringversuche Angaben über die Präzision des *Verfahrens* auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus zu erhalten. Einen Überblick hierzu gibt Tabelle 2. Erwartungsgemäß ist im unteren Konzentrationsniveau die Präzision geringer als im höheren Niveau.

**Tabelle 2: Abhängigkeit des Variationskoeffizienten vom Gehalt**  
**Prozentualer Anteil der Ergebnisse**

Variationskoeffizient Gehalt in µg/L	1-10 %	10-20%	20-30%	über 30%
0,1 - 1	20%	20%	20%	40%
1,0 - 10	33%	33%	33%	--
10 - 50	80 %	--	20%	--
50 - 100	100%	--	--	--
100 - 200	100 %	--	--	--
über 200	90 %	10%	--	--

## 6. Untersuchungen zur Richtigkeit

Zur Überprüfung der Richtigkeit wurde ein synthetischer Standard aus Einzelementstandards hergestellt. Die Konzentrationsniveaus lagen zwischen 1 und 250 µg/L. Die Wiederfindungsraten lagen zwischen 97 und 112%. Es gab keine signifikante Abhängigkeit der Wiederfindung vom Konzentrationsniveau. Auffällig war lediglich die sehr hohe Vergleichsstandardabweichung beim Element Vanadium. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß einige Teilnehmer die Störung durch in der Lösung enthaltenes Chlorid nicht berücksichtigt haben. Alle weiteren Einzelheiten sind in Anlage 23 zusammengefaßt.

**verwendetes Referenzmaterial :**

siehe oben

- **Blindwerte**  
siehe Tabelle 1 und Anlage 8
- **Abweichung vom Sollwert bei unterschiedlichen Konzentrationen :**  
siehe Ausführungen zu Punkt 6

**7. Untersuchungen zur Wiederfindung**  
siehe Ausführungen zu Punkt 6

**8. Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung**

- **Störungen**  
**siehe Norm Kapitel 5 und 5.3.3.**  
Störungen durch Polyatomionen : siehe Anlage 3 und 6  
Störungen durch Barium (doppelt geladen) : siehe Anlage 2 und 6  
Störungen durch Calciumoxid : siehe Anlage 4 und 6  
Störungen durch Chlorid : siehe Anlage 5 und 6

Diese Störungen sind geräteabhängig und von den Einstellungsparametern des Interfaces abhängig (Gasströme, Leistung des Plasmas, Ansaugrate der Probenlösung, u.a.).

- **besondere Durchführungsschwierigkeiten :**  
keine

**9. Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit (aus Ringversuchen) :**

**siehe Kapitel 15 der Norm mit den Tabellen 5 bis 7 und folgende Anlagen:**

- analysierte Parameter (Anlagen 21,22,23)
- verwendete Referenzmaterialien (Anlagen 9 und 10)
- untersuchte Matrices (Anlagen 9 und 10)
- untersuchte Konzentrationsniveaus (Anlagen 21,22,23)
- Zahl der teilnehmenden Labors (Anlagen 21,22,23)
- Angaben zu Ausreißern (Anlagen 11 bis 16)



- Wiederholvariationskoeffizient (Anlagen 21,22,23)
- Vergleichsvariationskoeffizient (Anlagen 21,22,23)
- Nachweis- und Bestimmungsgrenze (Anlage 7)
- ggf. Vergleich mit Ergebnissen anderer Verfahren (Anlagen 24,25)

**Zusätzliche Validierungskriterien für biologische Testverfahren :**  
nicht relevant

## Stabilität von Kalibrierstandards

Standard-1 je 10 mg/l in HNO<sub>3</sub>

Meßlösung 10 µg/l (frisch bereitet) % - Abweichung

	5 Tage	4 Wochen	4 Monate	7 Monate
Li	5	5	-4	0
Be	5	3	1	4
Cr	1	4	3	7
Ni	6	1	3	7
Co	7	0	3	7
Ga	7	-2	2	7
As	3	-4	-2	3
Cd	1	-3	-1	4
In	-1	-2	-2	
La	-3	-1	-3	3
Ce	-2	-1	-1	6
Nd	-3	0	-2	6
Gd	1	1	0	9
Yb	-4	2	-37	-30
Tl	-3	-1	-2	-1
Pb	-3	-1	-1	0
Bi	-1	-1	0	1
Th	-4	-3	2	4
U	0	-1	-1	0

Standard-2 je 10 mg/l in HNO<sub>3</sub>

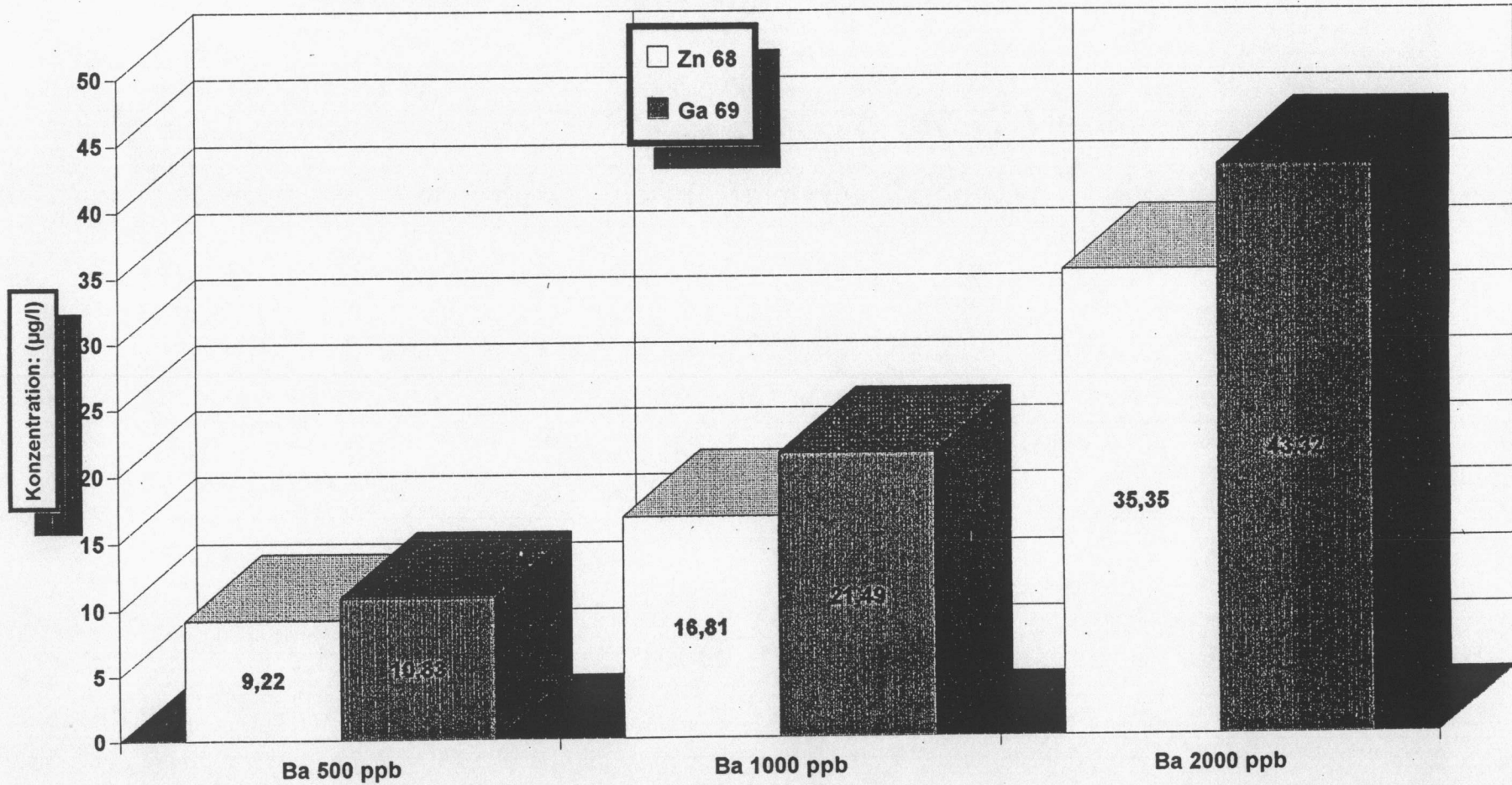
Meßlösung 10 µg/l (frisch bereitet)

	5 Tage	4 Wochen	% - Abweichung
	Matrix HNO <sub>3</sub>		
Au	1	-4	
Nb	-3	-2	
Pd	3	-1	
Pt	-4	1	
Sn	15	2	
Ta	-3	-2	
Ti	0	-2	
W	-6	-4	
Zr	10	13	
	Matrix HNO <sub>3</sub> /HCl/HF		
Au	13	-3	
Nb	-1	0	
Pd	2	-3	
Pt	1	0	
Sn	-1	0	
Ta	3	-7	
Ti	1	1	
W	-1	1	
Zr	11	18	

LUA Erlangen P.FECHER  
25.04.94

Landesuntersuchungsamt  
f. d. Gesundheitswesen Nordbayern  
Henkestraße 9 - 11 91054 Erlangen  
Postfach 32 29 91020 Erlangen

Störung durch Barium (doppelt geladen) auf den Massen 68 und 69



-11-

### Störungen durch Polyatomionen

#### 100 mg/l Ca

Ni58 1,5 µg/l

Ni60 6 µg/l

Ca40018

Ca44016, Ca42018

#### 100 mg/l K

Mn55 0,55 µg/l

KO

#### 100 mg/l Na

Cu63 3 µg/l

Cu65 -

NaAr

#### 100 mg/l Mg

Zn64 1,5 µg/l

Zn66 -

MgAr,

#### 100 mg/l Cl

V51 0,4 µg/l

Cr53 1,2 µg/l

As75 0,5 µg/l

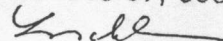
Se77 2,1 µg/l

ClO

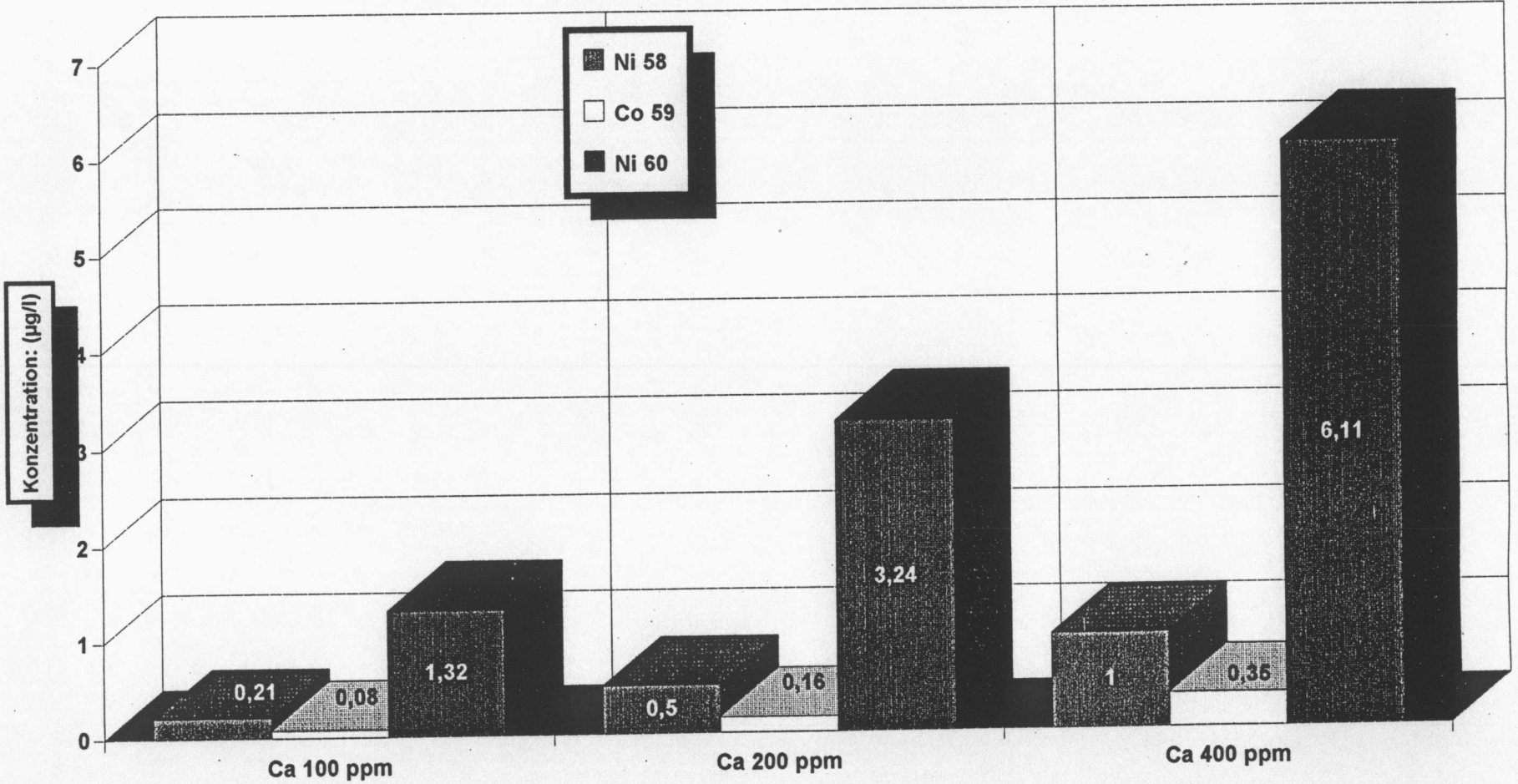
ClO, ~~ClOH~~

ArCl, CaCl

ArCl, CaCl



**Störung durch Calciumoxid auf den Massen 58, 59 und 60**

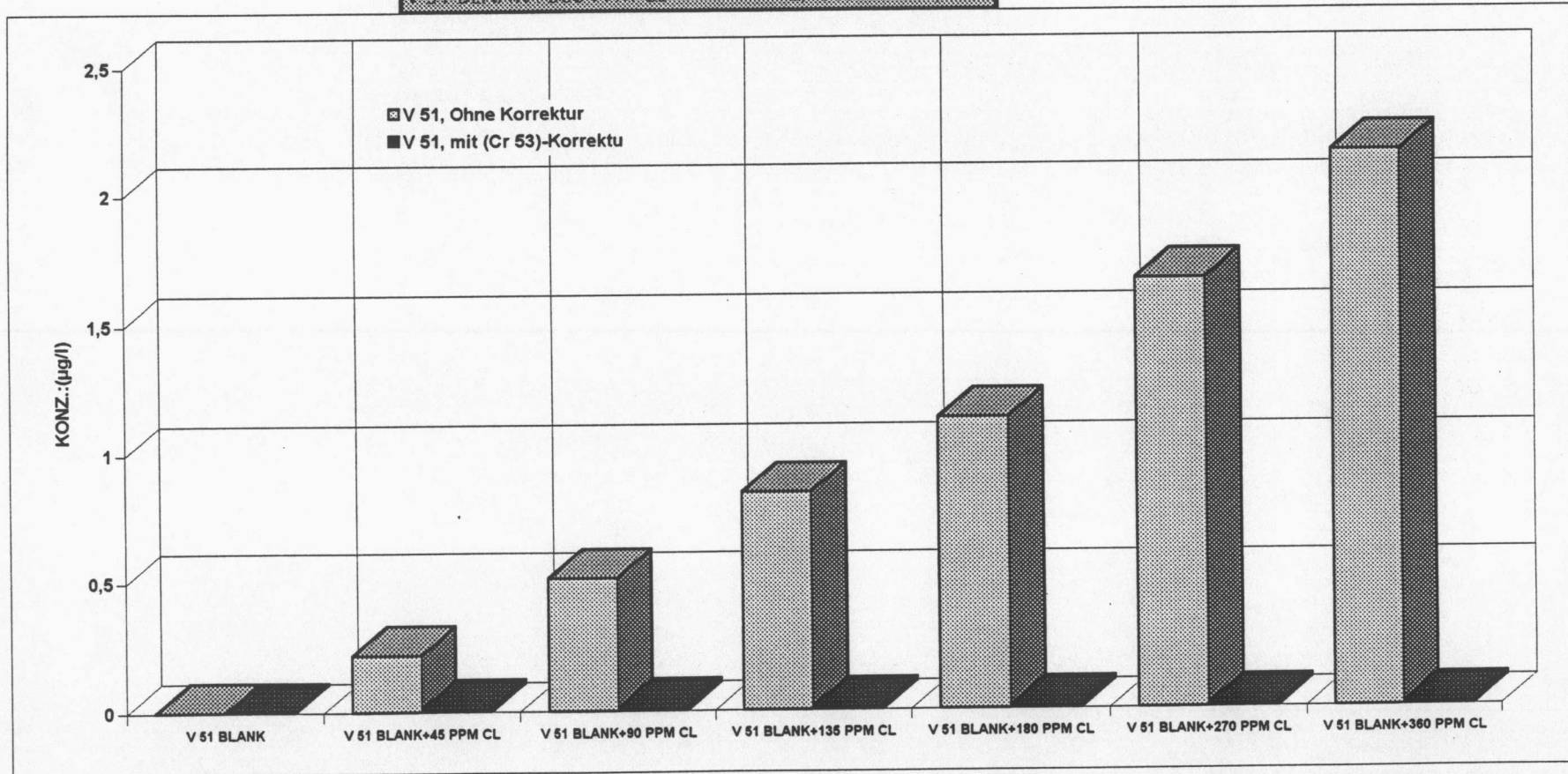


-13-

**STÖRUNG DURCH CHLORID AUF DER MASSE 51 (VANADIUM)**

ELEMENT PLUS AUFSTOCKUNG	CONC.:(UG/L)	
	V 51 UNKOR.	V 51 KOR.
V 51 BLANK	0,0001	0,0001
V 51 BLANK+45 PPM CL	0,2189	0,0106
V 51 BLANK+90 PPM CL	0,5134	0,0105
V 51 BLANK+135 PPM CL	0,8481	0,0106
V 51 BLANK+180 PPM CL	1,1359	0,0106
V 51 BLANK+270 PPM CL	1,6645	0,0106
V 51 BLANK+360 PPM CL	2,1563	0,0106

NOTIZ:  
 INTERELEMENTGLEICHUNG  
 $V 51 = V 51 - 3,127 \times Cr 53 + 0,3534 \times Cr 52$



-14-

→ Hestru Paprott *Rus*  
8.10.98  
Essen, den 28.09.94  
Frank

**R** Ruhrverband  
Hauptabteilung Laboratorium  
Postfach 103242 · 45032 Essen  
Kronprinzenstr. 37 · 45128 Essen

Bestimmung der Größe von Störungen durch Matrixelemente

Es wurde die Matrixlösung nach Punkt 7.9 der Arbeitsvorschrift mit der folgenden Zusammensetzung untersucht:

- B (k) 10 mg/l
- B (Na, Mg) 20 mg/l
- B (Ca) 200 mg/l
- B (Cl) 300 mg/l
- B (PO<sub>4</sub>) 25 mg/l
- B (SO<sub>4</sub>) 100 mg/l

*nur getrennt  
nach Element  
auswertbar  
Rus 1572/95*

In dieser Lösung wurden die Interferenzen durch Polyatom-Ionen auf folgenden Massen bestimmt:

Masse	gestörtes Isotop	vorgetäuschte Konzentration (µg/l)
46	Titan	<del>113</del>
47	Titan	<del>49</del>
49	Titan	<del>19</del>
51	Vanadium	2,8
53	Chrom	8,7
56	Eisen	63
59	Cobalt	0,5
60	Nickel	6,4
62	Nickel	2,5
65	Kupfer	1,7
66	Zink	1,4
75	Arsen	3,6
77	Selen	15

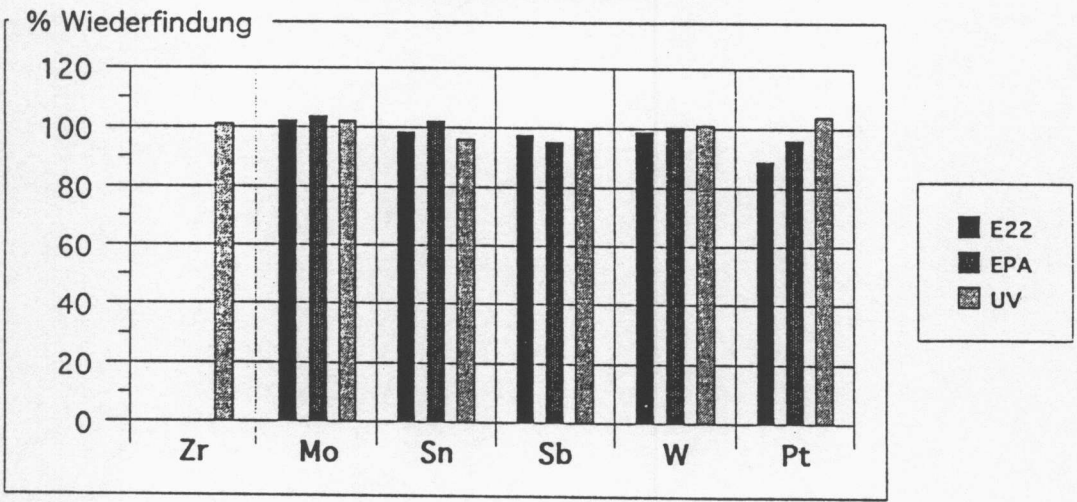
ohne Korrekturrechnung!

Nachweisgrenzen ICP-MS nach DIN 32.645

<b>µg/l</b>	<b>Nachweisgrenze</b>	<b>Bestimmungsgrenze</b>
<b>Al 27</b>	1,1	3,0
<b>As 75 kor.</b>	3,2	10,0
<b>B 11</b>	5,8	18,0
<b>Ba 138</b>	0,3	1,0
<b>Be 9</b>	3,6	10,0
<b>Ca 43</b>	45,4	150,0
<b>Cd 111</b>	0,2	0,5
<b>Cd 114</b>	0,2	0,5
<b>Co 59</b>	0,2	0,5
<b>Cr 52</b>	0,4	1,0
<b>Cr 53</b>	0,4	1,0
<b>Cu 63</b>	0,2	1,0
<b>Cu65</b>	0,2	0,5
<b>Mn 55</b>	0,3	1,0
<b>Mo 98</b>	0,3	1,0
<b>Ni 58 kor.</b>	0,3	1,0
<b>Ni 60 kor.</b>	0,2	0,5
<b>Pb208</b>	0,3	1,0
<b>Sb 121</b>	0,3	1,0
<b>Sb 123</b>	0,3	1,0
<b>Se 82 kor.</b>	3,8	12,0
<b>Tl 205</b>	0,3	1,0
<b>V 51 kor.</b>	0,3	1,0
<b>Zn 66</b>	3,8	12,0
<b>Zn 68</b>	4,8	15,0



Dotierter Blindwert



(Kontamination bei E22 und EPA für Zr)

9194

Landesuntersuchungsamt  
f. d. Gesundheitswesen Nordbayern  
Henkestraße 9 - 11 91054 Erlangen  
Postfach 3229 91020 Erlangen

Dr. Fecher

## ICP-MS Ringversuch

### Herkunft und Vorbereitung der Proben

#### **Probe 1 : Oberflächenwasser**

**Herkunft:** Harz  
**Probenahme:** Dr. Siewers  
Bundesamt für Geowissenschaften

**Dotierung:** Dr.Siewers  
Bundesamt für Geowissenschaften

**Probenvorbereitung:** AI-F Analytik Bayer AG Leverkusen

#### **Probe 2: Königswasser**

**Herkunft:** Labor Dr. Füllung / Remscheid  
( laborinterner Standard )

**Probenvorbereitung:** AI-F Analytik Bayer AG Leverkusen

#### **Probe 3: synthetische Standard**

**Herkunft:** Hergestellt aus Einzelelementstandards der  
Firma Kraft ( Duisburg ) in AI-F Analytik  
der Bayer AG Leverkusen

**Probenvorbereitung:** AI-F Analytik Bayer AG Leverkusen

E29 : Oberflächenwasser

Probenidentifikation	$\mu\text{g/L}$	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Br	(Ca)	Cd	Ce	Co
Meitze		0.022	103	0.61	131	45.4	0.095	0.008	44.3	31000	0.065	3.05	2.42
Meitze, aufgestockt		0.023	103	7.15	131	46.0	6.14	2.99	47.9	26300	6.09	2.95	2.48

Probenidentifikation	Cr	Cs	Cu	(Fe)	Ga	Ge	Hf	Hg	In	I	(K)	La
Meitze	0.85	0.018	27.9	1690	0.045	0.016	0.017	-0.005	-0.001	1.52	4870	1.37
Meitze, aufgestockt	3.26	3.12	28.1	1830	0.54	0.016	0.11	-0.005	0.001	1.81	5630	1.30

Probenidentifikation	Li	(Mg)	Mn	Mo	(Na)	Nb	Ni	(PO4)	Pb	Rb	Sb	Sc
Meitze	4.32	4600	207	4.83	20600	0.021	6.38	855	13.3	8.34	0.17	2.18
Meitze, aufgestockt	4.15	4610	208	4.73	41100	0.011	5.90	969	14.3	8.26	0.16	2.27

Probenidentifikation	(Se)	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Ti	Tl	U	V	W	Y
Meitze	0.29	1.12	128	0.007	-0.005	0.052	2.79	0.020	0.046	1.09	0.034	1.26
Meitze, aufgestockt	1.51	1.37	128	0.005	0.015	0.53	2.88	0.27	0.36	1.03	0.031	1.24

Probenidentifikation	Zn	Zr
Meitze	29.2	0.37
Meitze, aufgestockt	29.1	0.48

-19-

ICP-MS ANALYSEN: ICP5\_\_.DAT

Einsender : Hr. Dr. Siewers  
Abt.Nr. :  
Probe-Nr. : Meitze - Meitze aufgestockt  
Labor-Nr. :  
Probenzahl : 2

Probenart : Bachwasser, Bergen

Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g/l}$  (ppb)

Standardabweichungen für je 10 Messungen : normal < 5 %  
teilw. > 5 %

Probenpräparation:

Präparation : Wasserproben mit 1 Vol.-%  $\text{HNO}_3$  angesäuert  
Probeneingang : August 95  
Analytik : 26.08.1995  
Analytiker : Fr. Prokscha, Hr. Lorenz, Hr. Hagendorf  
Referatsleiter : Hr. Dr. Siewers  
Die Analysenergebnisse sind abrufbar: copy b4m401::b413lorenz\_[icp\_a]Meitze.cmp

## ICP-MS Ringversuch / Kenndaten

### Übersicht über Ausreißer sowie Einzel- und Mittelwerte

	<b>Gesamt</b>	<b>Probe 1</b>	<b>Probe 2</b>	<b>Probe3</b>
<b>Zahl der Mittelwerte</b>	<b>1957</b>	<b>638</b>	<b>657</b>	<b>662</b>
<b>Mittelwerte pro Labor</b>	<b>----</b>	<b>15,95</b>	<b>16,4</b>	<b>16,55</b>
<b>Zahl der Einzelwerte</b>	<b>7358</b>	<b>2252</b>	<b>2456</b>	<b>2650</b>
<b>Einzelwerte pro Labor</b>	<b>----</b>	<b>63,6</b>	<b>65,4</b>	<b>66,1</b>
<b>Zahl der Ausreißer</b>	<b>116</b>	<b>57</b>	<b>30</b>	<b>29</b>
<b>% Ausreißer</b>	<b>----</b>	<b>8,7</b>	<b>4,5</b>	<b>4,3</b>

## ICP-MS Ringversuch / Kenndaten

### Anzahl der Ausreißer ( alle Parameter )

<b>Parameter</b>	<b>Zahl der Ausreißer</b>
<b>Co</b>	<b>2</b>
<b>Cu</b>	<b>3</b>
<b>Mn</b>	<b>3</b>
<b>Sb</b>	<b>4</b>
<b>Sr</b>	<b>4</b>
<b>Zn</b>	<b>4</b>
<b>Sn</b>	<b>4</b>
<b>Cr</b>	<b>5</b>
<b>As</b>	<b>6</b>
<b>Mo</b>	<b>6</b>
<b>Pb</b>	<b>8</b>
<b>Ba</b>	<b>9</b>
<b>Zr</b>	<b>9</b>
<b>Cd</b>	<b>9</b>
<b>Ni</b>	<b>11</b>
<b>V</b>	<b>11</b>
<b>Tl</b>	<b>13</b>

## ICP-MS Ringversuch / Kenndaten

### Zahl der Ausreißer pro Labor

<b>Zahl der Ausreißer</b>	<b>Zahl der Labors</b>	<b>Ausreißeranteil (%)</b>
0	13	0
1	8	2,05
2	8	4,1
3	0	6,1
4	3	8,2
5	4	10,2
6	2	12,2
7	2	14,3

Durchschnittlicher Ausreißeranteil pro Labor: 2,05

Anlage 12AusreißerlaborsProbe 1: Oberflächenwasser

Parameter	Ausreißer Typ 1	Ausreißer Typ 2	Ausreißer Typ 3
Sb		41	
As	13	46	
Ba	2	102, 13	
Cr			
Co		31	
Cu		43	
Mn		17	
Mo		13	
Ni	15	14, 41, 45, 49	
Sr			
V		18, 31, 46	
Zn		37, 39, 43	
Sn	14	19	
Zr		102, 16, 49	
Pb		9	
Tl		2, 38	40
Cd		102, 15	

Ausreißer vom Typ 1:  
 Ausreißer vom Typ 2:  
 Ausreißer vom Typ 3:

laborinterner Ausreißer  
 abweichender Labormittelwert  
 zu große Standardabweichung



AusreißerlaborsProbe 2: Königswasserauflösung

Parameter	Ausreißer Typ 1	Ausreißer Typ 2	Ausreißer Typ 3
Sb		9, 41, 46	
As	13	46	
Ba		13, 14, 26	
Cr		12, 14	
Co		14	
Cu		14, 40	
Mn		14	
Mo		13	
Ni	17	20, 41, 49	
Sr	2, 13		
V		31, 46	
Zn		37	
Sn		1	
Zr	41	9, 49	
Pb		13, 14, 20	
Tl		15, 31	101
Cd		12, 15	

Ausreißer vom Typ 1:

Ausreißer vom Typ 2:

Ausreißer vom Typ 3:

laborinterner Ausreißer

abweichender Labormittelwert

zu große Standardabweichung

AusreißerlaborsProbe 3: synthetischer Standard

Parameter	Ausreißer Typ 1	Ausreißer Typ 2	Ausreißer Typ 3
Sb			
As		40, 46	
Ba		13, 20, 41	
Cr		2, 20, 49	
Co			
Cu			
Mn		36	
Mo	19	102	13, 26
Ni	20, 31		
Sr	13, 43		
V		16, 19, 31, 40, 46	
Zn			
Sn	2	1	
Zr		29, 42, 49	
Pb	26	12, 13, 40	
Tl	14, 37	15, 36, 40	2, 13
Cd		12, 15, 27, 29	13

**Ausreißer vom Typ 1:**  
**Ausreißer vom Typ 2:**  
**Ausreißer vom Typ 3:**

**laborinterner Ausreißer**  
**abweichender Labormittelwert**  
**zu große Standardabweichung**

## Abhängigkeit des Variationskoeffizienten vom Gehalt

Variationskoeffizient Gehalt in µg/L	1-10 %	10-20%	20-30%	über 30%
0,1 - 1	1	1	1	2
1,0 - 10	5	5	5	0
10 - 50	8	0	2	0
50 - 100	3	0	0	0
100 - 200	8	0	0	0
über 200	9	1	0	0

## Untere Grenze des Anwendungsbereichs

### Vergleich mit den Nachweisgrenzen der ICP-MS

Element	unterer Grenze des Anwendungsbereich DIN Norm	Nachweisgrenze
	( ng / L )	( ng / L )
As	1000	1-10
Ba	3000	1-10
Cd	500	1-10
Co	200	1
Cr	1000	10-100
Cu	100-200	1-10
Mn	3000	1-10
Mo	300-500	1-10
Ni	1000-3000	1-10
Pb	100-200	1
Sb	200	1
Sn	1000	1-10
Sr	300-500	1
Tl	100-200	1
V	1000	1-10
Zn	1000-2000	1-10
Zr	200	1-10

## Untere Grenze des Anwendungsbereichs

### Vergleich mit den Blindwerte des Ringversuchs

<b>Element</b>	<b>unterer Grenze des Anwendungsbereich DIN Norm ( ng /L )</b>	<b>Blindwerte Ringversuch Probe 1 Oberflächenwasser ( ng /L )</b>	<b>Nachweisgrenze ( ng / L )</b>
<b>As</b>	<b>1000</b>	<b>240</b>	<b>1-10</b>
<b>Ba</b>	<b>3000</b>	<b>280</b>	<b>1-10</b>
<b>Cd</b>	<b>500</b>	<b>50</b>	<b>1-10</b>
<b>Co</b>	<b>200</b>	<b>60</b>	<b>1</b>
<b>Cr</b>	<b>1000</b>	<b>470</b>	<b>10-100</b>
<b>Cu</b>	<b>100-200</b>	<b>300</b>	<b>1-10</b>
<b>Mn</b>	<b>3000</b>	<b>340</b>	<b>1-10</b>
<b>Mo</b>	<b>300-500</b>	<b>100</b>	<b>1-10</b>
<b>Ni</b>	<b>1000-3000</b>	<b>440</b>	<b>1-10</b>
<b>Pb</b>	<b>100-200</b>	<b>176</b>	<b>1</b>
<b>Sb</b>	<b>200</b>	<b>130</b>	<b>1</b>
<b>Sn</b>	<b>1000</b>	<b>265</b>	<b>1-10</b>
<b>Sr</b>	<b>300-500</b>	<b>140</b>	<b>1</b>
<b>Tl</b>	<b>100-200</b>	<b>287</b>	<b>1</b>
<b>V</b>	<b>1000</b>	<b>102</b>	<b>1-10</b>
<b>Zn</b>	<b>1000-2000</b>	<b>300</b>	<b>1-10</b>
<b>Zr</b>	<b>200</b>	<b>243</b>	<b>1-10</b>

## Untere Grenze des Anwendungsbereichs

### Vergleich mit den Blindwerte des Ringversuchs

Element	unterer Grenze des Anwendungsbereich DIN Norm  ( ng / L )	Blindwerte Ringversuch Probe 1 Oberflächenwasser Spannweite ( ng / L )	Nachweisgrenzen  ( ng / L )
As	1000	20 - 2100 ( 240 )	1-10
Ba	3000	1 - 900 ( 280 )	1-10
Cd	500	2 - 200 ( 50 )	1-10
Co	200	10 - 280 ( 60 )	1
Cr	1000	10 - 1200 ( 470 )	10-100
Cu	100-200	60 - 1900 ( 300 )	1-10
Mn	3000	2 - 2100 ( 340 )	1-10
Mo	300-500	4 - 1000 ( 100 )	1-10
Ni	1000-3000	1 - 1000 ( 440 )	1-10
Pb	100-200	2 - 700 ( 176 )	1
Sb	200	5 - 700 ( 130 )	1
Sn	1000	40 - 2000 ( 265 )	1-10
Sr	300-500	2 - 597 ( 140 )	1
Tl	100-200	1 - 5000 ( 287 )	1
V	1000	2 - 1000 ( 102 )	1-10
Zn	1000-2000	50 - 2400 ( 300 )	1-10
Zr	200	10 - 400 ( 243 )	1-10

Zusammenfassung der ErgebnisseProbe 1: Oberflächenwasser (alle Angaben in µg/L)

Parameter	L	N	NAP [%]	X	SR	VR	SI	VI	Spannweite der Labormittelwerte
Sb	31	121	3,2	<b>0,330</b>	0,2970	89,9	0,1204	36,4	0,100 - 1,100
As	37	145	3,3	<b>6,90</b>	0,954	13,8	0,432	6,3	4,89 - 9,16
Ba	38	149	5,7	<b>41,1</b>	2,53	6,1	1,04	2,5	36,1 - 45,8
Cr	38	151	0,0	<b>3,39</b>	0,634	18,7	0,294	8,7	2,23 - 5,00
Co	38	151	2,6	<b>2,33</b>	0,269	11,6	0,140	6,0	1,64 - 2,82
Cu	38	151	2,6	<b>26,7</b>	2,02	7,6	0,93	3,5	22,0 - 30,6
Mn	39	155	2,5	<b>205</b>	13,2	6,4	5,9	2,9	173 - 230
Mo	38	150	2,6	<b>4,455</b>	0,402	9,0	0,187	4,2	3,68 - 5,44
Ni	35	137	11,0	<b>5,44</b>	0,786	14,5	0,397	7,3	4,27 - 7,10
Sr	40	158	0,0	<b>117</b>	8,1	6,9	3,4	3,0	97 - 135
V	33	129	8,5	<b>1,15</b>	0,311	27,0	0,121	10,5	0,64 - 1,80
Zn	36	143	7,7	<b>27,6</b>	2,56	9,3	1,43	5,2	23,5 - 33,1
Sn	34	132	3,6	<b>1,19</b>	0,241	20,3	0,157	13,2	0,76 - 1,64
Zr	30	113	9,6	<b>0,98</b>	0,729	74,5	0,257	26,3	0,248 - 2,450
Pb	39	155	2,5	<b>13,6</b>	1,13	8,3	0,64	4,7	11,6 - 16,0
Tl	31	124	8,1	<b>0,272</b>	0,0460	16,9	0,0292	10,7	0,200 - 0,368
Cd	37	147	5,2	<b>5,75</b>	0,491	8,5	0,234	4,1	4,78 - 6,87

L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
 N Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung  
 NAP Ausreißeranteil in Prozent  
 X Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte

SR Vergleichsstandardabweichung  
 VR Vergleichsvariationskoeffizient  
 SI Wiederholstandardabweichung  
 VI Wiederholvariationskoeffizient

Zusammenfassung der ErgebnisseProbe 2: Königswasseraufschluß

Parameter	L	N	NAP [%]	X	SR	VR	SI	VI	Spannweite der Labormittelwerte
Sb	36	143	7,7	170	12,5	7,4	5,5	3,2	144 - 199
As	37	145	3,3	20,1	4,36	21,7	1,44	7,2	7,9 - 30,7
Ba	37	147	7,0	437	19,6	4,5	11,7	2,7	393 - 469
Cr	38	151	5,0	363	24,1	6,6	12,3	3,4	301 - 413
Co	39	154	2,5	145	8,4	5,8	5,7	3,9	127 - 158
Cu	38	150	5,1	3334	239,6	7,2	117,0	3,5	2768 - 3798
Mn	39	155	2,5	1029	73,2	7,1	36,4	3,5	882 - 1170
Mo	39	154	2,5	15,2	1,14	7,5	0,57	3,7	12,5 - 17,2
Ni	37	146	8,2	184	17,4	9,4	7,2	3,9	140 - 208
Sr	40	155	1,3	89,9	6,21	6,9	3,37	3,8	75,6 - 100,0
V	36	140	5,4	44,0	8,87	20,2	2,06	4,7	22,5 - 68,7
Zn	38	150	2,6	711	58,1	8,2	32,9	4,6	576 - 798
Sn	38	150	2,6	415	37,4	9,0	16,3	3,9	326 - 494
Zr	31	117	7,1	2,87	0,752	26,2	0,403	14,0	1,79 - 4,10
Pb	37	146	7,6	793	49,0	6,2	27,9	3,5	686 - 871
Tl	29	112	8,9	0,276	0,0765	27,7	0,0494	17,9	0,130 - 0,426
Cd	37	141	5,4	2,11	0,542	25,7	0,227	10,8	0,50 - 3,0

L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
 N Anzahl der Analysenergebnisse nach Ausreißereliminierung  
 NAP Ausreißeranteil in Prozent  
 X Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte

SR Vergleichsstandardabweichung  
 VR Vergleichsvariationskoeffizient  
 SI Wiederholstandardabweichung  
 VI Wiederholvariationskoeffizient



Übersicht der ErgebnisseProbe 3: synthetischer Standard (alle Angaben in µg/L)

Parameter	L	N	NAP [%]	X <sub>soll</sub>	X	WFR [%]	SR	VR	SI	VI	Spannweite der Labormittelwerte
Sb	39	154	0,0	114	114	99,9	11,1	9,8	4,0	3,5	96 - 142
As	37	146	5,2	192	186	97,1	14,8	7,9	6,4	3,4	150 - 214
Ba	37	147	7,5	8,0	7,90	98,8	0,580	7,3	0,319	4,0	6,88 - 8,95
Cr	36	142	7,8	9,0	9,35	103,9	1,986	21,2	0,721	7,7	5,74 - 13,38
Co	40	159	0,0	42	41,5	98,8	3,02	7,3	1,55	3,7	35,2 - 45,8
Cu	39	155	0,0	48	48,2	100,3	3,83	8,0	1,64	3,4	40,4 - 54,2
Mn	39	155	2,5	97	95,3	98,2	6,52	6,8	3,05	3,2	79,1 - 104,8
Mo	37	146	8,2	7,0	6,85	97,8	0,474	6,9	0,256	3,7	5,96 - 7,80
Ni	40	157	1,3	93,0	91,2	98,0	8,55	9,4	3,91	4,3	69,0 - 103,3
Sr	40	157	1,3	24,0	23,3	97,1	1,66	7,1	1,07	4,6	20,0 - 25,5
V	35	138	12,7	245	240	97,9	26,9	11,2	11,3	4,7	180 - 300
Zn	39	155	0,0	183	188	102,5	17,2	9,2	7,1	3,8	149 - 232
Sn	38	149	3,2	120	117	97,9	8,4	7,1	4,2	3,5	101 - 136
Zr	31	119	7,8	4,0	4,47	111,8	0,967	21,6	0,334	7,5	2,72 - 6,55
Pb	38	142	8,4	6,0	6,43	107,2	0,491	7,6	0,287	4,5	5,20 - 7,53
Tl	31	121	14,8	0,9	0,892	99,1	0,0597	6,7	0,0419	4,7	0,800 - 1,027
Cd	34	135	12,9	2,0	1,98	99,1	0,190	9,6	0,135	6,8	1,59 - 2,21

L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
 N Anzahl der Analysenergebnisse nach Ausreißereliminierung  
 NAP Ausreißeranteil in Prozent  
 X Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte

SR Vergleichsstandardabweichung  
 VR Vergleichsvariationskoeffizient  
 SI Wiederholstandardabweichung  
 VI Wiederholvariationskoeffizient

Vergleich der Ringversuche ICP-MS / ICP OES (E22)Probe : Königswasseraufschluß

Parameter	L	N	NAP [%]	X	SR	VR	SI	VI	Spannweite der Labormittelwerte
Chrom	21	78	17,9	139	14	10,2	6	4,0	
	38	151	5,0	363	24,1	6,6	12,3	3,4	301 - 413
Kupfer	24	90	0	1188	65	5,4	20	1,7	
	38	150	5,1	3334	239,6	7,2	117,0	3,5	2768 - 3798
Mangan	25	93	3,1	1487	88	5,9	33	2,2	
	39	155	2,5	1029	73,2	7,1	36,4	3,5	882 - 1170
Nickel	22	86	4,4	119	23	19,7	10	8,3	
	37	146	8,2	184	17,4	9,4	7,2	3,9	140 - 208
Zink	26	97	1,0	4818	269	5,6	76	1,6	
	38	150	2,6	711	58,1	8,2	32,9	4,6	576 - 798
Blei	23	87	4,4	927	103	11,1	56	6	
	37	146	7,6	793	49,0	6,2	27,9	3,5	686 - 871
Cadmium	21	78	4,9	18,7	6	30,2	3	13,9	
	37	141	5,4	2,11	0,542	25,7	0,227	10,8	0,50 - 3,0

**L** Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
**N** Anzahl der Analysenergebnisse nach Ausreißereliminierung  
**NAP** Ausreißeranteil in Prozent  
**X** Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte

**SR** Vergleichsstandardabweichung  
**VR** Vergleichsvariationskoeffizient  
**SI** Wiederholstandardabweichung  
**VI** Wiederholvariationskoeffizient

# Arsen im Königswasseraufschluß

## Vergleich der statistischen Daten

	<b>VI</b> (%)	<b>VR</b> (%)	<b>VR/VI</b>	<b>WFR</b> <b>Standard</b> (%)	<b>Ausrei- Ber</b> (%)
<b>Arsen</b>	7,2	21,7	3,01	97,1	3,3
<b>ICP-MS</b> <b>(17 Parameter)</b>	5,9	12,1	2,15	100,3	5,0
<b>ICP-OES</b> <b>(13 Parameter)</b>	4,1	9,7	2,66	97,5	2,8
<b>Vorgaben DIN</b>		< 30	ca. 2	100	< 10

**VR** Vergleichsvariationskoeffizient  
**VI** Wiederholvariationskoeffizient  
**WFR** Wiederfindungsrate