



Herausforderung

Empfindliche Analyse von Spurenelementen und präzise Bestimmung von Mineralgehalten in Trinkwasser mit einem Standard-ICP-OES-Aufbau.

Lösung

Hochauflösende ICP-OES mit hoher Empfindlichkeit zur Einhaltung von Konzentrationsgrenzen von Trinkwasserverordnungen ohne Bedarf an weiterem Zubehör.

Überwachung der Trinkwasserqualität mit dem HR ICP-OES

Einleitung

Trinkwasser ist das grundlegendste und zugleich wichtigste Lebensmittel für den Menschen. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) erklärt, dass „der Zugang zu sauberem Trinkwasser von grundlegender Bedeutung für die Gesundheit, ein grundlegendes Menschenrecht und ein Bestandteil einer wirksamen Politik zum Schutz der Gesundheit ist“.^[1] Deswegen haben Behörden gesetzliche Vorgaben erlassen, um die Qualität von Trinkwasser sicherzustellen. Prominente Beispiele sind die von der Europäischen Union durchgesetzten europäischen Richtlinien zu Trinkwasser, natürlichen und Mineralwässern^[2, 3] oder der von den Vereinigten Staaten von Amerika verabschiedete Safe Drinking Water Act.^[4] Darin werden Reinheitsanforderungen, Reinigungs- und Desinfektionsverfahren, Probenahme- und Messintervalle sowie Mindestanforderungen an mikrobiologische, chemische und physikalische Indikatorparameter definiert. Die europäische Trinkwasserrichtlinie legt Grenzwerte für schädliche Elemente wie Antimon, Arsen, Bor, Cadmium, Chrom, Kupfer, Blei, Quecksilber, Nickel und Selen im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich fest, während Indikatorelemente wie Aluminium, Eisen und Natrium im mg/l -Bereich zulässig sind.^[2] Erhöhte Konzentrationen schädlicher Elemente können aus der Umweltverschmutzung von Quellen wie Oberflächensüßwasser, Grundwasser, Niederschlägen und Meerwasser sowie aus verschiedenen Vorbehandlungsverfahren stammen, die zur Gewinnung von Trinkwasser erforderlich sind. Auch die Korrosion von Rohrleitungen kann eine Quelle für toxische Metallverunreinigungen sein, die sich negativ auf die menschliche Gesundheit auswirken können.

Auf der Grundlage dieser Gesetze haben einzelne Länder und Regionen Trinkwassernormen und -verordnungen erlassen, die aufgrund lokaler Besonderheiten zusätzliche Parameter enthalten können. Beispielsweise wurde in der deutschen Trinkwasserverordnung aufgrund lokaler Uranvorkommen in geologischen Formationen Uran mit einem Grenzwert von 10 µg/l als ein zu überwachender Parameter für die Trinkwasserqualität aufgenommen.

Methoden zur Bestimmung von Elementkonzentrationen als Wasserreinheitsparameter sind in Normen wie US EPA 200.7 und 200.8 oder ISO 11885 beschrieben. Dabei ist optische Emissions- und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES/ICP-MS) zum Standardinstrumentarium geworden, um Spurenelemente und Mineralgehalte in allen Arten von Wasserproben zu überwachen. Aber auch Atomabsorptionsspektrometrietechniken (AAS) wie etwa mit Graphitofen (GF-AAS) oder Flammenionisation (FI-AAS) werden nach wie vor in großem Umfang für die Qualitätsbewertung von Trink-, Oberflächen- und Abwässern eingesetzt. Die Erfüllung der analytischen Aufgabe einer hochempfindlichen Analyse toxischer Spurenelemente (As, Cd, Hg, Pb) im Sub-µg/l-Bereich neben einer hochpräzisen Analyse von Mineralgehalten (Ca, K, Mg, Na) im mg/l-Bereich mit einer der oben genannten Techniken stellt eine Herausforderung für Wasserlabore dar. ICP-MS bietet zwar hochpräzise Nachweismöglichkeiten im Spurenbereich, ist aber nicht geeignet, um Mineralgehalte von bis zu 200 mg/l mit hoher Genauigkeit und Präzision zu bestimmen. Herkömmliche ICP-OES-Geräte bieten eine weitaus bessere Leistungsfähigkeit bei der Bestimmung von Mineralgehalten, jedoch sind sie oft nicht empfindlich genug, um toxische Spurenmetalle zuverlässig nachzuweisen.

In dieser Studie wurde die Leistungsfähigkeit des PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES, das sich durch hohe Empfindlichkeit und hohe spektrale Auflösung auszeichnet, für die Analyse von Trinkwasser bewertet. Der hier vorgestellte Ansatz beschreibt die Analyse von Mineralien und Spurenelementen in Trinkwasser mit einem standardmäßigen ICP-OES-Aufbau, der auf die Verwendung eines Ultraschallzerstäubers (USN) oder einer Kombination mit einer anderen Analysetechnik verzichtet. Die Eignung dieser Methode wurde durch die Untersuchung mehrerer zertifizierter Referenzmaterialien sowie durch die Wiederfindungsraten von Dotierungen, Präzision und Langzeitstabilität validiert. Es wurde sich hierbei an der deutschen Trinkwasserverordnung orientiert, da diese neben den gängigen toxischen Elementen auch Grenzwerte für Uran enthält.

Materialien und Methoden

Probenvorbereitung

Sämtliche Laborgeräte wurde mit deionisiertem Wasser aus einem PURELAB-System gewaschen (18,2 MΩ cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England). Chemikalien waren von analytischer Reagenzienqualität. Alle Multielement-Stammlösungen wurden unter Verwendung von Einzelelement- und Multielement-Standardlösungen (Merck, Sigma-Aldrich) hergestellt. Die Einzel- und Multielement-Arbeitsstandards wurden durch serielle Volumen/Volumen-Verdünnung der entsprechenden Stammlösungen mit einem SimPrep-System (Cetac, Omaha, NE, USA) hergestellt. Bei allen Kalibrierstandards (siehe Tabelle 1) und Blindlösungen wurde der pH-Wert an den der Probenlösungen angepasst (1 Vol.-% HNO₃, 1 Vol.-% HCl). Die Leitungswasserprobe wurde in einem Privathaushalt entnommen und direkt nach der Entnahme angesäuert. Zur Validierung des entwickelten Verfahrens wurden NIST-zertifizierte Trinkwasserreferenzmaterialien und hochreine, zertifizierte Standardreferenzmaterialien verwendet.

Kalibrierung

Die Kalibrierungswerte für jedes Element wurden basierend auf den gesetzlichen Grenzwerten gewählt. Für jedes Element wurden mindestens fünf Kalibrierstandards verwendet, wie in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1: Konzentration der Kalibrierstandards

Element	Einheit	Kal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6	Std. 7	Std. 8	Std. 9	Std. 10	Std. 11	Std. 12
Ag	µg/l	0	0,125	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	10	-	-	-	-	-
Al	µg/l	0	-	-	-	-	2,5	5,0	10	20	50	100	250	500
As	µg/l	0	-	-	-	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	-	-
B	µg/l	0	-	-	-	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	250	500
Ba	mg/l	0	0,050	0,100	0,250	0,500	1,00	2,50	5,00	-	-	-	-	-

Tabelle 1 (Fortsetzung): Konzentration der Kalibrierstandards

Element	Einheit	Kal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6	Std. 7	Std. 8	Std. 9	Std. 10	Std. 11	Std. 12
Be	µg/l	0	0,125	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	10	20	-	-	-	-
Ca	mg/l	0	0,050	0,100	0,250	0,500	1,00	2,50	5,00	10,0	25,0	100	-	-
Cd	µg/l	0	0,125	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	10	20	-	-	-	-
Co	µg/l	0	-	-	-	1,0	2,5	5,0	10	20	50	-	-	-
Cr	µg/l	0	-	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	10	20	50	-	-	-
Cu	µg/l	0	-	-	0,50	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	250	-
Fe	µg/l	0	-	-	0,50	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	-	-
Hg	µg/l	0	-	-	0,50	1,0	2,5	5,0	10	-	-	-	-	-
K	mg/l	0	-	0,100	0,250	0,500	1,00	2,50	5,00	-	-	-	-	-
Li	µg/l	0	-	-	0,50	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	-	-
Mg	mg/l	0	0,050	0,100	0,250	0,500	1,00	2,50	5,00	10,0	25,0	100	-	-
Mn	µg/l	0	0,125	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	-	-
Mo	µg/l	0	-	-	-	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	250	-
Na	mg/l	0	-	0,100	0,250	0,500	1,00	2,50	5,00	10,0	25,0	-	-	-
Ni	µg/l	0	-	-	-	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	-	-
P	µg/l	0	-	-	-	-	2,5	5,0	10	20	50	100	250	-
Pb	µg/l	0	-	-	-	1,0	2,5	5,0	10	20	50	-	-	-
Sb	µg/l	0	-	-	-	1,0	2,5	5,0	10	20	50	100	-	-
Se	µg/l	0	-	-	-	-	2,5	5,0	10	20	50	-	-	-
U	µg/l	0	-	-	-	-	2,5	5,0	10	20	50	-	-	-

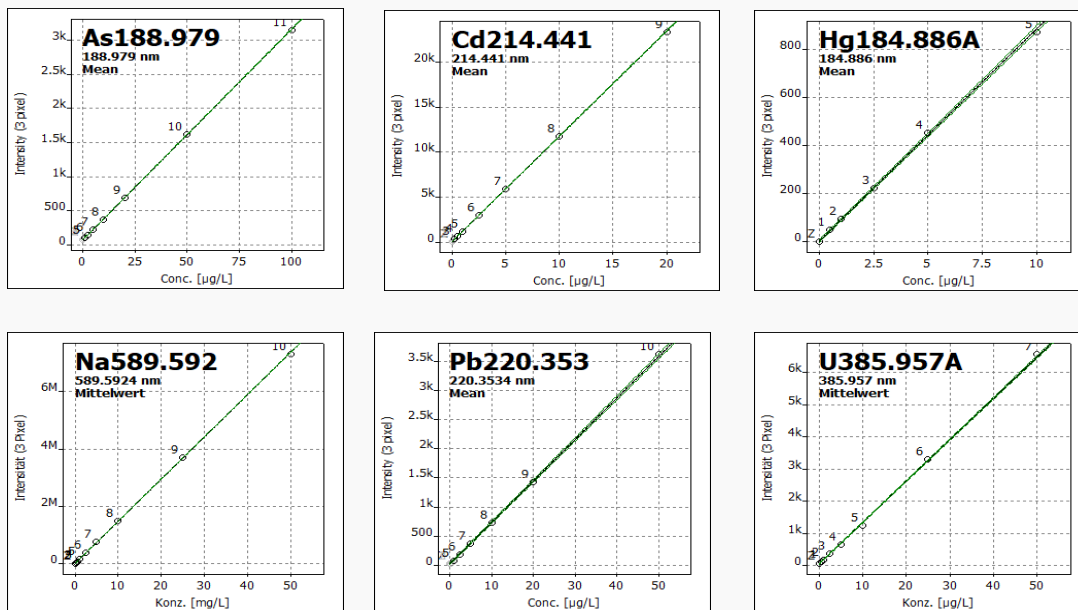


Abbildung 1: Beispielhafte Kalibrierfunktionen

Geräteparameter

Die Analyse erfolgte mit einem PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES in Kombination mit einem SimPrep-System, das sowohl als Probenvorbereitungsstation als auch als Autosampler für die Analyse verwendet wurde. Die Komponenten für die Probenzufuhr sowie die Geräteeinstellungen wurden so gewählt, dass ein hohes Empfindlichkeitsniveau erreicht wurde. Eine Zusammenfassung der einzelnen Einstellungen und Komponenten ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Geräteparameter

Parameter	Spezifikation
Plasmaleistung	1350 W
Plasmagasfluss	14 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 (1,0) ^A l/min
Zerstäubergasfluss	0,6 (0,5) ^A l/min
Zerstäuber	Konzentrisch, Salznebel, 2,0 ml/min, Borosilikat
Zerstäuberkammer	Zyklon-Zerstäuberkammer, 50 ml, Borosilikat
Äußeres Rohr/inneres Rohr	Quarz/Quarz
Injektor	Quarz, Innendurchmesser: 2 mm
Pumpenschläuche	PVC (schwarz, schwarz)
Probenpumpenrate	2,0 ml/min
Verzögerungszeit	45 s
Torch-Position	0 mm

A ... Für Quecksilber verwendete Einstellung als Teil eines Analyseverfahrens mit automatischer Umschaltung der Einstellungen innerhalb eines Probendurchlaufs

Methoden- und Messparameter

Tabelle 3: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integrations-verfahren	Integrations-zeit [s]	Auswertung			
					Pixel	Basislinien-anpassung	Polynomgrad	Korrektur
Ag	328,068	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Al	396,152	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
As	188,979	axial	Peak	20	3	ABC	auto	-
B	249,773	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Ba	455,403	radial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Be	323,042	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Ca	315,887	radial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Cd	214,441	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Co	228,651	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Cr	267,716	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Cu	324,754	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Fe	259,940	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integrations-verfahren	Integrations-zeit [s]	Auswertung			
					Pixel	Basislinien-anpassung	Polynomgrad	Korrektur
Hg	189,886	axial	Peak	20	3	ABC ¹	auto	-
K	766,481	radial	Peak	3	3	static	auto	-
Li	670,791	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Mg	285,213	radial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Mn	257,610	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Mo	202,030	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Na	589,592	radial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Ni	231,604	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
P	213,618	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Pb	220,353	axial	Peak	10	3	ABC	auto	-
Sb	217,581	axial	Peak	20	3	ABC	auto	-
Se	196,028	axial	Peak	10	3	ABC	auto	-
U	385,957	axial	Peak	10	3	ABC	auto	-

1 - Automatische Basislinienkorrektur (ABC)

Ergebnisse und Diskussion

Das hier entwickelte Verfahren wurde durch Messen natürlich vorkommender Wasserreferenzmaterialien mit zertifizierten Gehalten an Spurenelementen und Mineralien validiert. Wiederfindungsraten im Bereich von $\pm 10\%$ (siehe Tabelle 4) für die meisten Elemente belegen die Eignung des verwendeten Verfahrens. Da die Konzentrationen in den Standardreferenz-materialien nicht unbedingt die in Trinkwasserverordnungen angegebenen Grenzwerte widerspiegeln, wurde eine Leitungswasserprobe auf ihren Elementgehalt sowie geeignete Niveaus von Dotierungen untersucht, die entsprechend den elementspezifischen Grenzwerten ausgewählt wurden. Tabelle 5 fasst die Ergebnisse der Messung von zwei Trinkwasserproben zusammen, einschließlich der Wiederfindungsraten von 91 % bis 106 % bei Dotierungen im niedrigen $\mu\text{g/l}$ -Bereich (1 bis 20 $\mu\text{g/l}$). Die Langzeitstabilität wurde untersucht, indem die Ergebnisse einer dotierten Wasserprobe sechs Stunden lang überwacht wurden, wobei Wiederfindungsraten im Bereich von $\pm 4\%$ erzielt wurden (siehe Abbildung 2).

Tabelle 4: Quantitative Ergebnisse für mehrere Standardreferenzmaterialien (SRM)

Element	NIST 1640a			NIST 1643f			Natürliche Wassermatrixreferenz LGC		
	Zertifiziert [$\mu\text{g/l}$]	Gemessen [$\mu\text{g/l}$]	Wiederfindung [%]	Zertifiziert [$\mu\text{g/l}$]	Gemessen [$\mu\text{g/l}$]	Wiederfindung [%]	Zertifiziert [$\mu\text{g/l}$]	Gemessen [$\mu\text{g/l}$]	Wiederfindung [%]
Ag	8,08	7,88	98	0,97	0,95	98	5,00	5,10	102
Al	53,0	55,8	105	134	150	112	250	278	111
As	8,08	8,33	103	57,4	58,6	102	30,0	31,6	105
B	303	310	102	152	175	115	-	-	-
Ba	152	158	104	518	527	102	120	121	101
Be	3,03	3,19	106	13,7	14,1	103	10,0	10,4	104
Ca	5 615	6 072	108	29 430	30 670	104	18 000	18 800	104
Cd	3,99	4,01	100	5,89	5,70	97	15,0	14,7	98
Co	20,2	20,5	101	25,3	24,4	96	10,0	9,93	99
Cr	40,5	41,4	102	18,5	18,2	98	20,0	20,0	100

Tabelle 4 (Fortsetzung): Quantitative Ergebnisse für mehrere Standardreferenzmaterialien (SRM)

Element	NIST 1640a			NIST 1643f			Natürliche Wassermatrixreferenz LGC		
	Zertifiziert [µg/l]	Gemessen [µg/l]	Wiederfindung [%]	Zertifiziert [µg/l]	Gemessen [µg/l]	Wiederfindung [%]	Zertifiziert [µg/l]	Gemessen [µg/l]	Wiederfindung [%]
Cu	85,8	91,5	107	21,7	21,9	101	60,0	62,2	104
Fe	36,8	39,2	107	93,4	91,8	98	90,0	91,1	101
Hg	In keinem der verwendeten SRM zertifiziert								
K	580	589	102	1 932	1932	100	1 880	1 867	99
Li	0,41 ^A	0,35 ^A	87	16,6	15,6	94	-	-	-
Mg	1 058	1 110	105	7 454	7 619	102	4 000	4 147	102
Mn	40,1	39,9	99	37,1	35,1	95	30,0	28,6	95
Mo	45,2	46,6	102	115	115	100	50,0	50,5	101
Na	3 137	3 299	105	18 830	19 510	104	15 000	15 460	103
Ni	25,3	25,3	100	59,8	56,7	95	30,0	29,0	97
P	In keinem der verwendeten SRM zertifiziert								
Pb	12,1	12,3	102	18,5	17,630	95	15,0	14,4	96
Sb	5,11	4,59	90	55,5	49,1	89	30,0	26,0	87
Se	20,1	19,5	97	11,7	11,5	98	20,0	18,9	95
U	25,4	26,6	105	-	-	-	5,00	4,74	95

A: Konzentration unterhalb der methodenspezifischen Nachweisgrenze

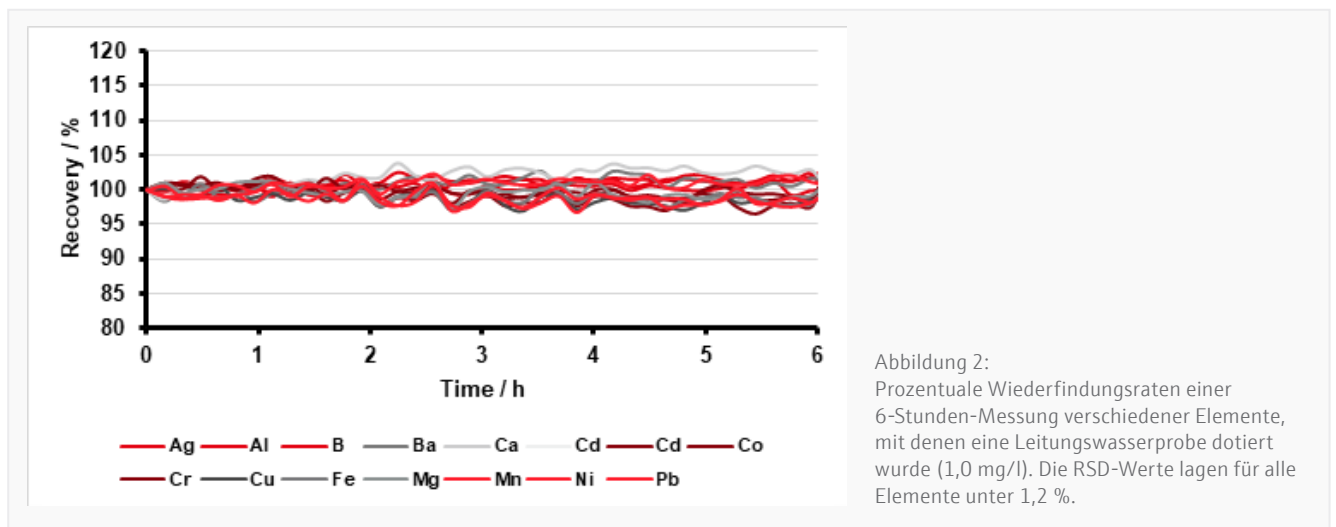
Tabelle 5: Analyse von Flaschen- und Leitungswasser sowie Dotierungswiederfindungsstudien

Element	MDL ^A [µg/l]	Flaschenwasser	Leitungswasser	Dotiertes Leitungswasser, Dotierungswiederfindungsrate	
		Konzentration [µg/l]	Konzentration [µg/l]	Höhe Dotierung [µg/l]	Wiederfindung [%]
Ag	0,22	< MDL	< MDL	1,00	102
Al	0,13	8,23	4,09	5,00	101
As	0,41	1,25	2,37	1,00	96
B	0,18	55,3	23,9	20,0	101
Ba	0,03	2,45	152	*	-
Be	0,01	< MDL	0,07	1,00	106
Ca	1,04	85 570	61 060	*	-
Cd	0,06	< MDL	< MDL	1,00	97
Co	0,20	< MDL	< MDL	5,00	92
Cr	0,07	0,33	< MDL	1,00	94
Cu	0,11	< MDL	20,8	5,00	98
Fe	0,09	< MQL	15,3	5,00	101
Hg	0,13	< MDL	< MDL	1,00	91
K	10,3	2 700	3 663	*	-

Tabelle (Fortsetzung): Analyse von Flaschen- und Leitungswasser sowie Dotierungswiederfindungsstudien

Element	MDL ^A [µg/l]	Flaschenwasser	Leitungswasser	Dotiertes Leitungswasser, Dotierungswiederfindungsrate	
		Konzentration [µg/l]	Konzentration [µg/l]	Höhe Dotierung [µg/l]	Wiederfindung [%]
Li	0,45	40,1	12,1	20,0	97
Mg	0,38	44 880	23 990	*	-
Mn	0,01	0,63	2,36	5,00	95
Mo	0,17	< MDL	0,96	1,00	104
Na	2,68	23 410	7 488	*	-
Ni	0,09	< MDL	0,82	1,00	101
P	1,27	< MDL	68,7	*	-
Pb	0,36	< MDL	< MQL	5,00	92
Sb	0,42	< MDL	< MDL	5,00	96
Se	0,88	< MDL	< MQL	5,00	103
U	0,55	< MDL	4,77	1,00	99

^A MDL: methodenspezifische Nachweisgrenzen, MQL: methodenspezifische Quantifizierungsgrenzen, *Anfangskonzentration zu hoch für Dotierung



Was Grenzwerte und geforderte Genauigkeit und Präzision am Grenzwert betrifft, gehört die deutsche Trinkwasserverordnung zu den strengsten Verordnungen weltweit. Tabelle 6 fasst die Anforderungen für die meisten kritischen Spurenelemente hinsichtlich des Grenzwertes (c_{Grenze}), Genauigkeit und Präzision beim Grenzwert und der erforderlichen MDL zusammen, die mindestens um einen Faktor 10 unterhalb des definierten Grenzwerts liegen muss. Für das Beispiel Uran, das ein zusätzlicher Parameter in der deutschen Trinkwasserverordnung ist, muss eine MDL von 1 µg/l und darunter mit einer Präzision und Genauigkeit von unter 10 % am Grenzwert von 10 µg/l gewährleistet sein. Die Präzision der Ergebnisse am jeweiligen Grenzwert wurde näher untersucht. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse für die Präzisionswerte innerhalb eines Tages (*Intraday*) und zwischen verschiedenen Tagen (*Interday*). Jeder Test wurde mit sechs individuell vorbereiteten, dotierten Wasserproben durchgeführt. Die *Interday*-Präzision wurde an drei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt. Beide Tests ergaben Präzisionswerte deutlich unterhalb der vorgeschriebenen Grenzwerte (Tabelle 7). Tabelle 5 vergleicht die erreichte MDL, Präzision und Genauigkeit der hier vorgestellten Methode mit den Anforderungen und zeigt die Einhaltung der Vorschriften für alle kritischen Spurenelemente.

Tabelle 6: Anforderungen der deutschen Trinkwasserverordnung und nach PlasmaQuant 9100 Elite-Leistungsparameter

Element	Anforderungen der deutschen Trinkwasserverordnung				Leistung PlasmaQuant 9100 Elite		
	c _{Grenze} [µg/l]	Genauigkeit an c _{Grenze} [%]	Präzision an c _{Grenze} [%]	Geforderte MDL [µg/l]	Genauigkeit an c _{Grenze} [%]	Präzision an c _{Grenze} [%]	Erreichte MDL [µg/l]
As	10	10	10	1,0	< 4	2,6	0,4
Cd	3,0	10	10	0,3	< 3	0,5	0,1
Hg	1,0	20	10	0,1	< 9	2,3	0,1
Pb	10	10	10	1,0	< 8	2,5	0,4
Sb	5,0	25	25	1,2	< 4	2,4	0,4
Se	10	10	10	1,0	< 3	3,1	0,9
U	10	10	10	1,0	<1	1,9	0,6

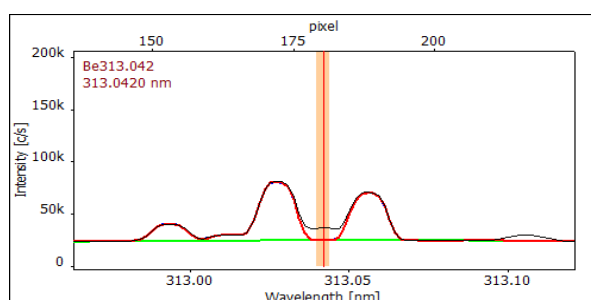
Tabelle 7: *Interday*- (3 aufeinanderfolgende Tage) und *Intraday*-Präzision, bestimmt für kritische Elemente, mit denen eine Leitungswasserprobe dotiert wurde.

Element	Dotierkonzentration [µg/l]	<i>Intraday</i> -Präzision (n=6)			Leistung PlasmaQuant 9100 Elite		
		Konzentration [µg/l]		SD (RSD %) [µg/l]	Konzentration [µg/l]		SD (RSD %) [µg/l]
As	3,00	6,38	±	0,17 (2,6)	6,59	±	0,32 (4,8)
Be	0,50	0,55	±	0,002 (0,4)	0,55	±	0,011 (2,1)
Cd	1,50	1,71	±	0,01 (0,5)	1,72	±	0,03 (1,8)
Hg	1,00	0,96	±	0,022 (2,3)	0,98	±	0,052 (5,3)
Pb	3,00	3,36	±	0,08 (2,5)	3,38	±	0,13 (4,0)
Sb	3,00	2,84	±	0,07 (2,4)	2,88	±	0,10 (3,6)
Se	3,00	4,26	±	0,13 (3,1)	4,23	±	0,23 (5,4)
U	3,00	8,16	±	0,15 (1,9)	8,08	±	0,27 (3,4)

SD: Standardabweichung,
RSD%: relative Standardabweichung in Prozent

Der störungsfreie Nachweis von Spurensignalen ist eine Voraussetzung für die zuverlässige und genaue Qualitätsüberwachung von Trinkwasser. Spurensignale können leicht durch unerwartete Probenzusammensetzungen oder durch einen erhöhten Untergrund gestört werden. Eine hohe spektrale Auflösung liefert jedoch gut getrennte, hochaufgelöste Peaks und vermeidet so das Risiko spektraler Interferenzen in der Trinkwasseranalyse. Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der Spektren am Beispiel von Beryllium. Das Spektrum eines Geräts mit durchschnittlicher spektraler Auflösung (links) zeigt eine unzureichende Trennung der empfindlichsten Berylliumlinie bei 313,042 nm und der daneben liegenden Matrixpeaks, sodass diese Linie nicht für eine zuverlässige Quantifizierung verwendet werden kann. In diesem Fall ist die Verwendung einer alternativen, weniger empfindlichen Linie unvermeidlich, was zu einer höheren MDL sowie zu einer geringeren Präzision und Genauigkeit am Grenzwert führt. Im Gegensatz zu einer durchschnittlichen Auflösung liefert die hohe spektrale Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite ein ein basisliniengetrenntes Signal für die Be-Linie bei 313,042. Dadurch steht die empfindlichste Linie zur Verfügung und ermöglicht eine geringstmögliche MDL und höchste Zuverlässigkeit der erzielten Ergebnisse. Die hohe spektrale Auflösung trägt auch zu einer verbesserten Empfindlichkeit bei, da sie zu größeren Peakhöhen und höheren Messwerten bei einer standardmäßigen Drei-Pixel-Peakauswertung führt, wie sie bei ICP-OES üblicherweise angewendet wird.

Be313.042 (PQ 9100, 6 pm @ 200 nm)



Be313.042 (PQ 9100 Elite, 2 pm @ 200 nm)

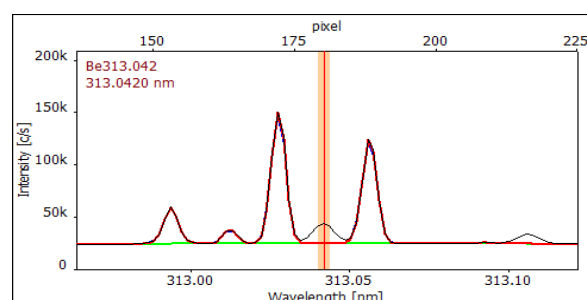


Abbildung 3: Vergleich des PlasmaQuant 9100 (6 pm @ 200 nm) und des PlasmaQuant 9100 Elite (2 pm @ 200 nm), der den Anwendungsvorteil eines hochauflösenden Spektrum illustriert (rot: Probe, schwarz: Dotierung, blau: Blindwert, grün: Basislinienkorrektur (ABC)).

Zusammenfassung

Für die Einhaltung von Trinkwasserrichtlinien ist die ICP-OES oder die ICP-MS allein oftmals nicht ausreichend. Typischerweise nutzen Labors, die routinemäßig die Trinkwasserqualität überwachen, eine Reihe von Analysetechniken, um die ganze Bandbreite von Elementen und Konzentrationen zu erfassen. Mögliche Gerätekombinationen sind ICP-OES/ICP-MS, ICP-OES/GF-AAS oder ICP-MS/FI-AAS. Der Einsatz mehrerer Techniken hat jedoch den Nachteil, dass die Arbeitsbelastung des Laborpersonals zunimmt, die Betriebs- und Investitionskosten erheblich steigen und wertvoller Platz auf dem Labortisch zusätzlich belegt wird. Zur Erweiterung des Arbeitsbereichs von ICP-OES-Geräten kann empfindlichkeitssteigerndes Zubehör eingesetzt werden, um eine ausreichende Nachweisbarkeit toxischer Spurenelemente zu gewährleisten. Beispielsweise können ICP-OES-Systeme mithilfe von Hydridsystemen Leistungsfähigkeit für Hydrid bildende Elemente wie As, Hg, Sb und Se erreichen. Um die Anforderungen der Wasserverordnung in vollem Umfang zu erfüllen, wäre zudem ein Ultraschallzerstäuber (USN) erforderlich, was wiederum die Komplexität des Messsystems, den Arbeitsaufwand und die Kosten erhöht und möglicherweise eine Änderung des Messaufbaus und mehrere Probedurchläufe erfordert, um sämtliche erforderlichen Informationen zu erfassen.

Die hier vorgestellte Methode beschreibt den Einsatz eines hochauflösenden ICP-OES in einer Standardkonfiguration zur Einhaltung weltweiter Trinkwasserverordnungen. Die umfassende Methodvalidierung, einschließlich der Bestimmung der Genauigkeit mithilfe von Standardreferenzmaterialien (SRM) und mehreren dotierten Wasserproben, der Präzisionsbewertung mit Dotierungen im niedrigen $\mu\text{g/l}$ -Bereich sowie der Analyse der Langzeitstabilität demonstriert, dass das PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES-System geeignet ist, Trinkwasserrichtlinien wie den Safe Drinking Water Act, die europäische Trinkwasserrichtlinie oder die deutsche Trinkwasserverordnung einhalten zu können.

Die größte Herausforderung bei dieser Anwendung umfasst das Analysieren von Elementen über einen großen Konzentrationsbereich (niedrige $\mu\text{g/l}$ bis hohe mg/l) in einem einzigen Durchlauf. Spurenelemente (z. B. As, Hg, Sb, Se) müssen zusammen mit Mineralien (z. B. Ca, K, Mg, Na) analysiert werden, was mit der Funktion DualView Plus des PlasmaQuant 9100 Elite erfolgreich möglich ist. Neben den üblichen axialen und radialen Plasmabeobachtungsmodi, bietet es die Modi axial plus und radial plus, die das Signal im jeweiligen Beobachtungsmodus abschwächen. Die hier beschriebene Methode nutzt die radiale Plasmabeobachtung zur Messung hoher Mineraliengehalte neben der axialen Plasmabeobachtung zur Messung von Spurengehalten toxischer Elemente in einem einzigen Messdurchlauf. Dadurch wird vermieden, verschiedene Verdünnungen zur Abdeckung des gesamten Konzentrationsbereich zu messen.

Ein typisches Problem von ICP-OES-Geräten ist die mangelnde Empfindlichkeit, um die gesetzlichen Anforderungen für den Nachweis von Spurenelementen zu erfüllen. In dieser Hinsicht bietet das PlasmaQuant 9100 Elite eine hohe Empfindlichkeit, die auf mehreren technischen Merkmalen beruht. Der Hochfrequenzgenerator liefert ein Plasma mit überlegener Robustheit, das eine hohe und konstante Signalintensität liefert, selbst bei Wasserproben mit unterschiedlichem Mineralgehalt. Die Hochleistungsspule mit 4 Windungen in Kombination mit der Counter-Gas-Technologie sorgt für einen längere analytische Zone im axialen Beobachtungsmodus und bietet im ICP-OES ein größtmögliches Signal. Darüber hinaus ermöglicht die spektrale Auflösung von 2 pm @ 200 nm eine zuverlässige und störungsfreie Quantifizierung von Spurenelementen, da sie

Zugang zu den empfindlichsten Emissionslinien und hochaufgelösten Signalen mit zusätzlicher Empfindlichkeit gestattet.

Das hier vorgeschlagene Setup erfüllt alle Anforderungen an die Überwachung der Wasserqualität, wodurch die Verwendung eines USN überflüssig wird. Die herausragende Leistungsfähigkeit kann durch den Einsatz eines Hydridsystems noch weiter verbessert werden, um die Methoden-Nachweisgrenzen der Hybrid bildenden Elemente in den niedrigen ng/L-Bereich zu verschieben. Die Verwendung des PlasmaQuant 9100 Elite ermöglicht Wasserlaboren die Durchführung ihres gesamten Elementscreenings mit nur einem Gerät, was Kosten, Laborplatz, Zeit und Arbeit spart.

Referenzen

- [1] Guidelines for Drinking-water Quality, 4.Auflage, Weltgesundheitsorganisation, 2017
- [2] Richtlinie 98/83/EG des Rates (03.11.1998), zuletzt geändert durch die Richtlinie (EU) 2015/1787 der Kommission vom 6. Oktober 2015
- [3] Richtlinie 2003/40/EG der Kommission (11.06.2003).
- [4] Safe Drinking Water Act (16.12.1974), zuletzt geändert durch die US-Regierung am 6. August 1996.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.