

Dr. Heinz Rüdel, 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	Anwendungsbereich	2
4	Beschreibung der Methodik	2
5	Geräte	3
	5.1 Gefäße für Elementlösungen	3
	5.2 Massenspektrometer	3
6	Reagenzien	4
	6.1 Allgemeines.....	4
	6.2 Reagenzienliste.....	4
	6.3 Element-Stammlösungen.....	4
	6.4 Standardlösung "Interner Standard"	4
	6.5 Multielement-Standardlösungen	4
	6.6 Optimierungslösung	5
	6.7 Nullwertlösungen.....	5
7	Durchführung der ICP-MS-Messung	5
	7.1 Allgemeine Hinweise.....	5
	7.2 Vorbereitung des Geräts	5
	7.3 Kalibration des ICP-MS-Systems.....	5
	7.4 Messung der Aufschlusslösungen	6
	7.5 Interner Standard	6
	7.6 Methodvalidierung.....	6
8	Störungen	7
	8.1 Allgemeines.....	7
	8.2 Spektrale Störungen	7
	8.3 Nichtspektrale Störungen.....	9
9	Auswertung	9
10	Angabe der Ergebnisse	10
11	Analysenbericht	10
12	Repräsentative Analysenergebnisse	10
13	Literatur	11
	Anhang: Repräsentative Analysenergebnisse	12

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

Februar 2011, V 2.1.0

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 von Elementgehalten in Umweltproben durch Massenspektrometrie nach Ionisierung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS: inductively coupled plasma-mass spectrometry) beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung der gelösten Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Nickel, Selen, Thallium in Aufschlüssen pflanzlichen bzw. tierischen Probenmaterials. Sie kann darüber hinaus für die Bestimmung weiterer mittels ICP-MS erfassbarer Elemente in biologischen und Umweltproben eingesetzt werden.

Diese Richtlinie ist die Fortschreibung einer Verfahrensrichtlinie, die im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes zur Untersuchung von Aufschlüssen von Umweltproben entwickelt wurde (UMWELTBUNDESAMT 1996). Sie berücksichtigt Hinweise aus der DIN EN ISO 17294-2 (2005): „Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen“, die zur Untersuchung saurer, wässriger Lösungen eingesetzt wird (z.B. angesäuerte Trinkwasser-, Abwasser- und andere Wasserproben, Königswasserextrakte von Böden und Sedimenten).

3 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie beschreibt das Vorgehen bei der Untersuchung von Aufschlüssen von Umweltproben mittels ICP-MS. Für folgende Probenarten der UPB wird diese Richtlinie routinemäßig eingesetzt: Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter (Muskulatur und Leber), Silbermöhenei, Dreikantmuscheln, Brassens (Muskulatur und Leber), Fichtentriebe, Kieferntriebe, Pappelblätter, Buchenblätter, Regenwurm, Rehleber, Stadtaubenei. Für Selen ist allerdings keine direkte Bestimmung in Blasentang möglich (Interferenz; Messung mit dem Hydridverfahren möglich; siehe separate UPB-Richtlinie). Bei niedrigen Arsen- und Selengehalten in Pflanzenproben ist ebenfalls eine Störung der Messung durch Interferenzen möglich (Alternative: ebenfalls Hydridverfahren).

Die in dieser Richtlinie beschriebene Methodik ist prinzipiell auf andere biologische Proben übertragbar. Wenn Proben eingesetzt werden, für die bislang keine Erfahrungen vorliegen, ist eine geeignete Validierung durchzuführen (siehe Abschnitt 7.6).

Der untere Anwendungsbereich des beschriebenen Verfahrens ist von der jeweiligen Matrix und den damit verbundenen Störungen abhängig. Für die meisten Elemente liegt er zwischen 1 ng/g bzw. 0,001 µg/g und 0,1 µg/g (Bezug: Trockenmasse). Für Elemente, bei deren Bestimmung Störungen auftreten oder die zu Verschleppungen neigen, kann der untere Anwendungsbereich höher liegen.

Für reine wässrige Proben (z.B. Trinkwasser) gelten die in Tabelle 1 genannten unteren Grenzen des Anwendungsbereichs. Zusätzlich sind in der Tabelle die auf aufgeschlossene Feststoffproben umgerechneten unteren Grenzen des Anwendungsbereichs angegeben. Bei Aufschlüssen von biologischen Proben können je nach Feststoffgehalt und Vollständigkeit des Aufschlusses (d.h. Reduzierung des Kohlenstoffgehalts) die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs höher liegen.

4 Beschreibung der Methodik

Mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) können Elemente in Lösungen nachgewiesen und quantifiziert

werden. Die zu messende Lösung wird zerstäubt und in ein Hochfrequenzplasma eingebracht, in dem die Lösungsbestandteile atomisiert und ionisiert werden. Die Ionen werden durch ein Lochblendensystem aus dem Hochfrequenzplasma extrahiert und nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis aufgetrennt. Nach der Auftrennung werden sie in einem Detektor registriert und die entstehenden Signale über die Gerätesoftware ausgewertet. Eine quantitative Bestimmung wird nach Kalibration mit Standardlösungen möglich, da ein linearer Zusammenhang zwischen den Signalintensitäten der Ionen und den Konzentrationen eines Elements besteht.

5 Geräte

5.1 Gefäße für Elementlösungen

Die Stabilität von verdünnten Elementlösungen (sowohl Proben- als auch Standardlösungen) wird wesentlich vom verwendeten Gefäßmaterial beeinflusst. Die Eignung des jeweiligen Gefäß-

materials 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.

5.2 Massenspektrometer

Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), geeignet für den Massenbereich 5 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

Tabelle 1: Mit diesem Verfahren erzielbare untere Grenze des Anwendungsbereichs für reine wässrige Lösungen sowie für aufgeschlossene Feststoffproben (Bezug Trockengewicht).

Element	Isotop	Untere Grenze des Anwendungsbereichs (Konzentration in Lösung)	Untere Grenze des Anwendungsbereichs (Konzentration im Feststoff)§
Arsen	⁷⁵ As	0,1 µg/L	0,01 µg/g
Blei #	²⁰⁶ Pb ²⁰⁷ Pb ²⁰⁸ Pb	0,01 µg/L	0,001 µg/g
Cadmium	¹¹¹ Cd ¹¹⁴ Cd	0,01 µg/L	0,001 µg/g
Chrom	⁵³ Cr	0,1 µg/L	0,01 µg/g
Cobalt	⁵⁹ Co	0,01 µg/L	0,001 µg/g
Kupfer	⁶³ Cu ⁶⁵ Cu	0,1 µg/L	0,01 µg/g
Nickel	⁶⁰ Ni ⁶² Ni	0,1 µg/L	0,01 µg/g
Selen	⁸² Se	1 µg/L	0,1 µg/g
Thallium	²⁰³ Tl ²⁰⁵ Tl	0,01 µg/L	0,001 µg/g

§ Berechnung auf Feststoff, unter der Annahme, dass 200 mg Feststoff für den Aufschluss eingesetzt werden und anschließend auf 20,0 mL aufgefüllt wird.

da in der Umwelt unterschiedliche Blei-Isotopenverhältnisse vorkommen, sind die Konzentrationen aller drei Pb-Isotope zu bestimmen und daraus der Mittelwert zu berechnen.

reproduzierbaren Betrieb:

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

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Alle verwendeten Chemikalien müssen für die Spurenanalytik geeignet sein. Die eingesetzten Aufschlussreagenzien sollten mindestens eine hochreine Qualität haben. Für die Ultraspurenanalytik sind auch noch bessere Qualitäten kommerziell erhältlich. 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 8.2.2).

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

6.2 Reagenzienliste

6.2.1 Wasser aus einem Reinstwassersystem, Qualität: spezifischer Widerstand > 18,2 MΩ cm.

6.2.2 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) > 1,39 \text{ g/mL}$ ($\geq 65 \%$).

6.2.3 Salpetersäure, verdünnt (2,8 %), $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$.

6.3 Element-Stammlösungen

Kommerziell erhältliche Lösungen der Elemente As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Ti, jeweils $Q = 1000 \text{ mg/L}$, als Einzelement- oder Multielement-Standardlösungen. Die Lösungen sind mehrere Jahre haltbar. Die Haltbarkeitsangaben der Hersteller sind zu beachten. Es sind ausschließlich zertifizierte Standardlösungen zu verwenden.

6.4 Standardlösung "Interner Standard"

Die Auswahl des verwendeten internen Standards ist abhängig von der jeweiligen Aufgabenstellung. Geeignet sind z.B. die Elemente In, Lu, Re, Rh und Y. Es sollte ein Element gewählt werden, das im mittleren Massenbereich der zu bestimmenden Elemente liegt und in den Proben nur in vernachlässigbarer Konzentration vorkommt.

ANMERKUNG: Für die Untersuchung von Umweltprobenbank-Proben wird Rhodium als interner Standard eingesetzt. Die Lösung wird jeder Proben- und Standardlösung während der Messung online zugegeben. Die Konzentration des Rhodiums in der zugeführten Lösung beträgt jeweils $10 \mu\text{g/L}$.

6.5 Multielement-Standardlösungen

Die Konzentrationen der Elemente in den Standardlösungen müssen so gewählt werden, dass der gewünschte Arbeitsbereich abgedeckt wird. Gegebenenfalls sind weitere Elemente hinzuzufügen, um die Standardlösungen an die Probenmatrix anzupassen.

Die Haltbarkeit verdünnter Elementlösungen ($1 \text{ bis } 100 \mu\text{g/L}$) ist begrenzt. Sie sind in regelmäßigen Abständen zu erneuern, mindestens aber alle drei Monate. Niedrigere Konzentrationen sind täglich frisch anzusetzen.

ANMERKUNG: Für die Untersuchung von Umweltprobenbank-Proben werden Multielement-Standardlösungen verwendet, die kommerziell

bezogen oder aus Einzelelementsstandards der Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Nickel, Selen, Thallium präpariert werden. Die niedrigste Konzentration liegt je nach Element zwischen 1 µg/L und 1 mg/L. Arbeitstäglich vor der Messung werden die Lösungen verdünnt, um daraus die eigentlichen Standardlösungen herzustellen.

6.6 Optimierungslösung

Um die Massenkalkulation des Massenspektrometers zu überprüfen und die Gerätebedingungen zu optimieren, wird eine Optimierungslösung verwendet. Ziel ist es, bei der Optimierung eine maximale Empfindlichkeit des Massenspektrometers zu erreichen und die Bildung von Oxiden und doppelt geladenen Ionen möglichst klein zu halten. Die Optimierungslösung enthält deshalb Elemente unterschiedlicher Massen, die unterschiedlich stark Oxide und doppelt geladene Ionen bilden. Die Konzentrationen der Elemente sollte so hoch sein, dass die Impulsraten zwischen 10.000 und 100.000 Impulse/s liegen. Die Hinweise des Herstellers des Massenspektrometers zur Geräteoptimierung sind zu beachten.

ANMERKUNG: Für die Messung von Umweltprobenbank-Proben wird zur Einstellung des Massenspektrometers eine Optimierungslösung mit folgenden Elementen eingesetzt: Co, Ce, Tl, Y.

6.7 Nullwertlösungen

Als Nullwertlösung wird 0,5 mol/L Salpetersäure (nach 6.2.3) verwendet.

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. 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 Optimierungslösung (nach 6.6). Bei eventuell auftretenden Störeffekten (hohe Oxidbildungsrate, Bildung störender doppelt geladener Ionen) werden die Einstellungen so variiert, dass die Störungen minimiert werden.

Die Massen der zu untersuchenden Elemente werden eingegeben und eventuelle mathematische Korrekturen ausgewählt (für As, siehe Abschnitt 8.2.2). 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 (Multielement-Standardlösungen nach 6.5). 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 Aufschlusslösungen

Nach Kalibration des Massenspektrometers erfolgt die Messung der Aufschlusslösungen. 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.

7.5 Interner Standard

Bei der ICP-MS-Messung wird jeder Proben- und Standardlösung während der Messung ein interner Standard - in den meisten Fällen Rhodium - online zugegeben (siehe Abschnitt 6.4).

7.6 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 in der Probe zu erwartenden Konzentration). Diese Proben sowie eine weitere Teilprobe ohne Element-Zusatz werden dann gemessen. Aus der Extrapolation der Geraden (Messsignal als lineare Funktion der Massenkonzentration des Zählelements) lässt sich dann die ursprüngliche Konzentration der Probe ermitteln. Das Vorgehen ist in der DIN 32633 detailliert beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit der Methodvalidierung ist die Untersuchung eines geeigneten zertifizierten Referenzmaterials.

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 2 aufgeführt.

Bei Konzentrationen deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze kann auch die Verdünnungs-

methode 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 $100 \pm 10 \%$.

Zur Methodvalidierung sollten 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.

Tabelle 2: Auswahl verfügbarer Referenzmaterialien.

Bezeichnung	Code	Zertifiziert durch	Zertifiziert u.a. für
Buchenblätter	CRM 100	CRM	Ca, Cr, K, Mg
Fichtennadeln	CRM 101	BCR	Ca, Fe, Mg, Mn
Kabeljaumuskulatur	CRM 422	BCR	As, Cd, Cu, Pb, Se
Pappelblätter	GBE 07604	Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (Langfang, China)	As, Cu, Cr
Muschelgewebe	NIST 2976	NIST	As, Cd, Cu, Pb, Se
Volleipulver	NIST 8415	NIST	Ca, K, Mg, Mn
Rinderleber	NIST 1577b	NIST	Cd, Ca, Cu, Pb
Katzenhaileber	DOLT-2	National Research Council Canada	As, Cd, Co
Kiefernnadeln	NIST 1575a	NIST	Cd, Cu, As, Se
Meersalat (Algen)	CRM 279	BCR	As, Cd, Cu, Pb, Se

8 Störungen

8.1 Allgemeines

In einzelnen Fällen kann die Bestimmung durch spektrale oder nicht-spektrale Störungen beeinträchtigt werden. Häufigste Ursachen sind Massenkoinzidenzen und physikalische Störungen durch die Probenmatrix. Häufige spektrale Störungen der hier relevanten Isotope sind in Tabelle 3 aufgeführt. Um Störungen erkennen zu können, sollen möglichst mehrere Isotope eines Elements untersucht werden. Falls dies nicht möglich ist, kann unter Umständen eine mathematische Korrektur des gestörten Messsignals erfolgen. Durch den Einsatz von internen Standards können Driften und Schwankungen von Intensitäten korrigiert werden. Zur Vermeidung von physikalischen und spektralen Störungen sollte der Anteil an gelösten Feststoffen bzw. der Säuregehalt 3% nicht überschreiten.

Viele Störungen lassen sich durch Verwendung eines hochauflösenden ICP-Massenspektrometers vermeiden.

8.2 Spektrale Störungen

8.2.1 Störungen durch isobare Elemente

Störungen dieser Art treten auf, wenn isobare Elemente auftreten, die bei Massenspektrometern mit geringer Auflösung nicht getrennt werden können (z.B. ^{114}Cd und ^{114}Sn). Störungen durch isobare Elemente können durch eine mathematische Korrektur beseitigt werden (in der Software moderner ICP-MS-Geräte bereits als Option implementiert). Voraussetzung ist die störungsfreie Messung eines anderen Isotops des Störellements. Für die hier hauptsächlich betrachteten Elemente können folgende Störungen durch Isobare auftreten: ^{114}Cd (durch ^{114}Sn), ^{58}Ni (durch ^{58}Fe).

8.2.2 Störungen durch Polyatomionen

Durch das Zusammentreffen von Bestandteilen des Plasmagases, der eingesetzten Reagenzien und der Probenmatrix können Polyatomionen entstehen (z.B. Störungen bei der Bestimmung von ^{75}As durch $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ und $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ oder von ^{77}Se durch $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$). Korrekturen können analog zu den in Störungen durch Isobare erfolgen

(siehe Abschnitt 8.2.1). Besonders häufig sind die Elemente As, Cr und Ni durch Polyatomionen gestört. Ob Störungen durch Polyatomionen relevant sind, sollte für jede Analysenserie geprüft werden (insbesondere bei niedrigen Konzentrationen). Für die hier hauptsächlich betrachteten Elemente sind die wichtigsten Störungen in Tabelle 3 zusammengefasst.

Falls eine mathematische Korrektur durchgeführt wird, ist zu beachten, dass die Störung sowohl von den Einstellungen des Plasmas beeinflusst wird als auch von den Konzentrationen der störenden Elemente. Möglichkeiten zur Korrekturberechnung auf Basis der Signalintensitäten sowie auf der Basis der Massenkonzentration sind in der DIN EN ISO 17294-2 beschrieben.

ANMERKUNG: Bei der Messung von Umweltprobenbank-Proben werden zur Korrektur für das Element As Gleichungen verwendet, die in U.S. EPA-Methoden beschrieben sind (EPA METHOD 200.8, 1994 bzw. EPA METHOD 6020, 1994).

8.2.3 Störungen durch doppelt geladene Ionen

Eine weitere Störungsquelle sind eventuell unter den Plasmabedingungen entstehende doppelt geladene Ionen (relevant insbesondere für Elemente mit niedriger zweiter Ionisierungsenergie wie Ba). Das Verhältnis von relativer Masse zu Ladung täuscht ein Signal auf der halben Isotopenmasse des Störelements vor (z.B. $^{69}\text{Ga}^+$ durch $^{138}\text{Ba}^{2+}$). Zur Reduzierung dieses Effekts wird bei der Optimierung der Geräteeinstellungen eine Obergrenze von 3 % für das Verhältnis von m/z 70 (Ce^{2+}) zu m/z 140 (Ce^+) festgelegt.

Tabelle 3: Spektrale Störungen nach DIN EN ISO 17294-2 (2005) und weiteren Quellen.

Element	Isotop	Störungen durch Polyatomionen
Arsen	^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$
Blei	^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb	$^{171}\text{Yb}^{35}\text{Cl}$, $^{205}\text{Tl}^1\text{H}$ $^{170}\text{Er}^{37}\text{Cl}$, $^{206}\text{Pb}^1\text{H}$ $^{171}\text{Yb}^{37}\text{Cl}$, $^{207}\text{Pb}^1\text{H}$ } (Lit. 1)
Cadmium	^{111}Cd ^{114}Cd	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$, $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$, $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Chrom	^{52}Cr ^{53}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Cobalt	^{59}Co	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ (Lit. 1), $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$ (Lit. 1)
Kupfer	^{63}Cu ^{65}Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$, $^{26}\text{Mg}^{37}\text{Cl}$ $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$ (Lit. 1), $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}$ (Lit. 1), $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}$
Nickel	^{58}Ni ^{60}Ni	$^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}$, $^{44}\text{Ca}^{14}\text{N}$, $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$, $^{24}\text{Mg}^{34}\text{S}$ $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$
Selen	^{77}Se ^{78}Se ^{82}Se	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}$ $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}$ $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2$ } (Lit. 2)
Thallium	^{203}Tl ^{205}Tl	$^{187}\text{Re}^{16}\text{O}$, $^{163}\text{Dy}^{40}\text{Ar}$ $^{165}\text{Ho}^{40}\text{Ar}$, $^{189}\text{Os}^{16}\text{O}$ } (Lit. 1)

Lit. 1: AGILENT (2001); Lit. 2: TAYLOR (2001).

Wenn möglich, sollte eine solche Störung durch die Auswahl eines nicht gestörten Isotops umgangen werden (bzw. analog zu den in Abschnitt 8.2.2 genannten Methoden korrigiert werden). Für die hier hauptsächlich betrachteten Elemente ist diese Störung im Allgemeinen aber nicht relevant.

8.3 Nichtspektrale Störungen

8.3.1 Störungen durch Verschleppungen

Durch Rückstände in der Probenzuführungseinheit oder im Einlasssystem des Massenspektrometers können Verschleppungen in nachfolgende Probenmessungen erfolgen („memory effect“). Bei größeren Konzentrationsunterschieden in einer Messserie sollte eine ausreichende Spülzeit eingestellt sowie Überprüfungen mittels Blindwertlösungen durchgeführt werden.

8.3.2 Störungen durch Ablagerungen

Wenn die Messlösungen hohe Salzkonzentrationen enthalten, kann es zu Salzablagerungen im Probenzuführungssystem und vor allem am Einlasssystem (Lochblenden) des Massenspektrometers kommen, die zu Störungen führen. Gegebenenfalls ist eine Reinigung durchzuführen. Wenn möglich, sollten die Messlösungen in solchen Fällen verdünnt werden.

8.3.3 Störungen durch physikalische Eigenschaften der Messlösung

Auch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Messlösungen, wie z.B. die Viskosität, können die Probenzuführung beeinflussen und Störungen durch verstärkte oder verringerte Signalintensitäten hervorrufen. Der Einsatz eines internen Standards (siehe 7.5) kann diese Störungen kompensieren. Alternativ können auch matrixangepasste Standardlösungen verwendet oder Messungen mit Standardadditionen durchgeführt werden. Sofern mehrere Isotopen eines Elements existieren, kann auch die Isotopenverdünnungsanalyse zur Anwendung kommen.

matische 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:

$$\omega_E = V / M * \rho_E * F$$

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 Aufschlusslösung, angegeben z.B. in $\mu\text{g/L}$
F	Umrechnungsfaktor ($1 \text{ L/mL} * \text{mg/g}$).

9 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt über die Software des Massenspektrometers. Die auto-

10 Angabe der Ergebnisse

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

Alle Ergebnisse sind mit drei signifikanten Stellen anzugeben.

BEISPIELE: Thallium (Tl) 123 ng/g; Arsen (As) 12,3 µg/g; Blei (Pb) 1,23 µg/g; Nickel (Ni) 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.

11 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.

12 Repräsentative Analysenergebnisse

Repräsentative Analysenergebnisse 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.

13 Literatur

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

DIN EN ISO 17294-2 (2005): Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen. Beuth Verlag, Berlin.

EPA METHOD 200.8 (1994): Trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma - mass spectrometry. U.S. EPA, Cincinnati, Ohio (USA). http://ezkem.com/resources/articles/EPA_Methods/200_8.pdf

EPA METHOD 6020 (1994): Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. U.S. EPA, Washington, DC (USA). <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/6020.pdf>

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, Finland. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

TAYLOR, H. E. (2001): Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry – Practices and Techniques. Academic Press, Orlando (USA), S. 175-178.

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	Cr	2,71 µg/g	88 ± 5 (n = 10)	Informationswert
	Cu	4,90 µg/g	78 ± 5 (n = 11)	Informationswert
	Cd	0,345 µg/g	82 ± 4 (n = 12)	Informationswert
	Pb	2,60 µg/g	100 ± 7 (n = 11)	Informationswert
Buchenblätter BCR CRM 100	Cr	7,34 µg/g	98 ± 6 (n = 10)	Zertifizierter Wert
	Co	0,265 µg/g	99 ± 6 (n = 10)	Eigener Mittelwert
	Cd	0,269 µg/g	102 ± 5 (n = 10)	Eigener Mittelwert
	Pb	16,3 µg/g	93 ± 2 (n = 7)	Eigener Mittelwert
	Tl	55,4 ng/g	85 ± 5 (n = 8)	Eigener Mittelwert
	Ni	7,31 µg/g	103 ± 6 (n = 10)	Eigener Mittelwert
	Cu	11,8 µg/g	87 ± 3 (n = 8)	Informationswert
Pappelblätter GBW07604	As	0,37 ± 0,06 µg/g	85 ± 6 (n = 3)	Zertifizierter Wert
	Co	0,42 ± 0,02 µg/g	113 ± 4 (n = 5)	Zertifizierter Wert
	Cr	0,55 ± 0,05 µg/g	81 ± 3 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Cu	9,3 ± 0,5 µg/g	92 ± 5 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Cd	0,32 ± 0,05 µg/g	101 ± 5 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Ni	1,9 ± 0,2 µg/g	93 ± 3 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Pb	1,5 ± 0,2 µg/g	103 ± 5 (n = 6)	Zertifizierter Wert
Vollei-Pulver NIST 8415	Cu	2,70 ± 0,35 µg/g	97 ± 5 (n = 10)	Zertifizierter Wert
	Pb	61 ± 12 ng/g	119 ± 11 (n = 8)	Zertifizierter Wert
	Se	1,39 ± 0,17 µg/g	79 ± 4 (n = 7)	Zertifizierter Wert
Meersalat (Algen) BCR CRM 279	As	3,09 ± 0,20 µg/g	96 ± 9 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Cd	0,274 ± 0,022 µg/g	80 ± 6 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Cr	11,6 µg/g	94 ± 11 (n = 6)	Informationswert
	Cu	13,14 ± 0,37 µg/g	98 ± 4 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Ni	15,9 µg/g	108 ± 6 (n = 6)	Informationswert
	Pb	13,48 ± 0,36 µg/g	102 ± 19 (n = 5)	Zertifizierter Wert
	Tl	37,6 ng/g	93 ± 16 (n = 6)	Informationswert
Muscheln NIST 2976	As	13,3 ± 1,8 µg/g	100 ± 8 (n = 20)	Zertifizierter Wert
	Cd	0,82 ± 0,16 µg/g	102 ± 6 (n = 20)	Zertifizierter Wert
	Co	0,61 ± 0,02 µg/g	104 ± 6 (n = 20)	Referenzwert
	Cu	4,02 ± 0,33 µg/g	102 ± 11 (n = 20)	Zertifizierter Wert
	Ni	0,93 ± 0,12 µg/g	107 ± 17 (n = 18)	Referenzwert
	Se	1,80 ± 0,15 µg/g	97 ± 9 (n = 15)	Zertifizierter Wert
	Pb	1,19 ± 0,18 µg/g	96 ± 8 (n = 19)	Zertifizierter Wert
Katzenhaileber DOLT-3	Cd	19400 ± 600 ng/g	86 ± 9 (n = 70)	Zertifizierter Wert
	Cu	31,2 ± 1,0 µg/g	105 ± 7 (n = 70)	Zertifizierter Wert
	Pb	320 ± 50 ng/g	91 ± 13 (n = 62)	Zertifizierter Wert
Kabeljaumuskulatur BCR CRM 422	As	21,1 ± 0,05 µg/g	89 ± 5 (n = 14)	Zertifizierter Wert
	Cu	1,05 ± 0,07 µg/g	109 ± 11 (n = 11)	Zertifizierter Wert
	Se	1,63 ± 0,07 µg/g	89 ± 5 (n = 14)	Zertifizierter Wert
	Pb	85 ± 15 ng/g	83 ± 12 (n = 12)	Zertifizierter Wert

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

Referenzmaterial	Element	Gehalt (aus IS UPB)	Wiederfindung
Fichtentriebe Warndt (0110/0/0385/02201/0/xxx)	Co	0,55 µg/g	91 ± 5 (n = 5)
	Ni	5,15 µg/g	74 ± 6 (n = 5)
	Cu	4,35 µg/g	83 ± 4 (n = 5)
	Cd	0,27 µg/g	75 ± 5 (n = 5)
	Pb	6,32 µg/g	105 ± 3 (n = 5)
Buchenblätter Bornhöved (0410/0/0893/03103/0/xxx)	Co	0,08 µg/g	75 ± 5 (n = 8)
	Ni	1,04 µg/g	89 ± 8 (n = 10)
	Cu	5,04 µg/g	84 ± 8 (n = 10)
	Cd	0,08 µg/g	75 ± 2 (n = 6)
	Pb	0,85 µg/g	83 ± 4 (n = 10)
Pappelblätter Völklingen- Werbeln/Velsen (0310/0/0889/02103/0/xxx)	As	0,265 µg/g	95 ± 7 (n = 6)
	Cd	1,26 µg/g	80 ± 3 (n = 4)
	Co	1,40 µg/g	81 ± 3 (n = 5)
	Cu	7,73 µg/g	85 ± 3 (n = 6)
	Ni	2,71 µg/g	97 ± 11 (n = 6)
	Pb	6,46 µg/g	88 ± 5 (n = 6)
Rehleber Warndt (1021/0/0098/02200/2/xxx)	Cd	1,1 µg/g	93 ± 5 (n = 15)
	Co	0,32 µg/g	95 ± 6 (n = 15)
	Ni	0,07 µg/g	110 ± 16 (n = 7)
	Se	1,19 µg/g	85 ± 5 (n = 14)
Stadttaubeneinhalt Saartal (1211/0/0093/02100/0/xxx)	Cu	3,46 µg/g	97 ± 2 (n = 6)
	Pb	408 ng/g	96 ± 6 (n = 6)
	Se	0,98 µg/g	78 ± 6 (n = 4)
Blasentang (4000/0/0089/07102/0/xxx)	As	56,36 µg/g	70 ± 2 (n = 6)
	Cd	1,21 µg/g	70 ± 5 (n = 6)
	Co	2,89 µg/g	96 ± 7 (n = 6)
	Cu	3,60 µg/g	105 ± 4 (n = 6)
	Ni	8,10 µg/g	93 ± 4 (n = 6)
	Pb	0,63 µg/g	96 ± 6 (n = 16)
Miesmuschel südlich Lister Hafen (4110/0/0086/07102/0/xxx)	As	9,82 µg/g	109 ± 10 (n = 6)
	Cd	0,850 µg/g	94 ± 9 (n = 6)
	Co	0,62 µg/g	94 ± 9 (n = 6)
	Cu	5,32 µg/g	108 ± 9 (n = 6)
	Ni	2,01 µg/g	94 ± 10 (n = 6)
	Pb	1,04 µg/g	95 ± 7 (n = 6)
Dreikantmuschel Konstanzer Trichter (3010/0/1092/04101/0/xxx)	As	6,04 µg/g	90 ± 10 (n = 10)
	Cd	1,06 µg/g	91 ± 10 (n = 10)
	Co	0,515 µg/g	90 ± 9 (n = 9)
	Cu	13,4 µg/g	90 ± 10 (n = 8)
	Ni	12,3 µg/g	89 ± 6 (n = 9)
	Pb	0,48 µg/g	78 ± 7 (n = 6)
Aalmuttermuskulatur Darßer Ort (4210/0/0796/06103/0/xxx)	As	2,19 µg/g	84 ± 6 (n = 6)
	Cu	0,843 µg/g	94 ± 5 (n = 6)
	Pb	21,2 ng/g	90 ± 24 (n = 6)
	Se	1,03 µg/g	94 ± 6 (n = 6)

c) Beispiele für Ergebnisse repräsentativer Umweltprobenbank-Proben.

Probe	Element	Gehalt (aus IS UPB)	Kommentar
Fichtentriebe Scheyern 2004 0110/0/0304/16101/0/xxx	Cr	0,326 µg/g (n = 6)	
	Co	0,573 µg/g (n = 6)	
	Ni	4,02 µg/g (n = 6)	
	Cu	3,55 µg/g (n = 6)	
	Cd	0,085 µg/g (n = 6)	
	Tl	25,6 ng/g (n = 6)	
	Pb	0,484 µg/g (n = 6)	
Kieferntriebe Dübener Heide 2004 0210/0/0304/11200/0/xxx	Cr	0,750 µg/g (n = 6)	
	Co	0,217 µg/g (n = 6)	
	Ni	2,06 µg/g (n = 6)	
	Cu	3,83 µg/g (n = 5)	
	Cd	0,144 µg/g (n = 6)	
	Tl	18,1 ng/g (n = 6)	
	Pb	0,707 µg/g (n = 6)	
Buchenblätter Solling 2003 0410/0/0803/14102/0/xxx	Cr	0,518 µg/g (n = 6)	
	Co	0,068 µg/g (n = 6)	
	Ni	0,846 µg/g (n = 5)	
	Cu	6,33 µg/g (n = 6)	
	Cd	0,061 µg/g (n = 6)	
	Tl	- (n = 6)	< BG
	Pb	0,560 µg/g (n = 6)	
Pappelblätter Leipzig 2003 0310/0/0803/11111/0/xxx	Cr	0,471 µg/g (n = 6)	
	Co	0,657 µg/g (n = 6)	
	Ni	1,47 µg/g (n = 5)	
	Cu	6,85 µg/g (n = 6)	
	Cd	1,16 µg/g (n = 6)	
	Tl	3,12 ng/g (n = 6)	
	Pb	0,651 µg/g (n = 5)	
Regenwurm Saartal 2003 2211/0/1003/02100/0/xxx	Co	8,16 µg/g (n = 6)	
	Cd	8,77 µg/g (n = 6)	
Blasentang Königshafen 2003 4000/0/0003/07101/0/xxx	Cr	0,947 µg/g (n = 6)	
	Co	1,75 µg/g (n = 6)	
	Ni	5,09 µg/g (n = 5)	
	Cu	3,33 µg/g (n = 6)	
	As	41,3 µg/g (n = 6)	
	Cd	0,479 µg/g (n = 6)	
	Tl	7,87 ng/g (n = 5)	
	Pb	0,689 µg/g (n = 6)	
Miesmuschel Königshafen 2003 4110/0/0003/07101/0/xxx	Co	0,757 µg/g (n = 6)	
	Ni	2,72 µg/g (n = 6)	
	Cu	6,74 µg/g (n = 5)	
	As	16,2 µg/g (n = 6)	
	Se	3,04 µg/g (n = 6)	
	Cd	1,06 µg/g (n = 6)	
	Pb	1,40 µg/g (n = 5)	

Probe	Element	Gehalt (aus IS UPB)	Kommentar
Aalmuttermuskulatur Meldorfer Bucht 2004 4210/0/0504/07202/0/xxx	Cu	0,711 µg/g (n = 6)	
	As	4,86 µg/g (n = 6)	
	Se	0,871 µg/g (n = 6)	
	Tl	- (n = 6)	< BG
	Pb	24,1 ng/g (n = 6)	
Silbermöweneiinhalt Trischen 2004 4311/0/0504/07201/0/xxx	Cu	2,77 µg/g (n = 6)	
	As	0,468 µg/g (n = 6)	
	Se	2,59 µg/g (n = 6)	
	Tl	2,68 ng/g (n = 6)	
	Pb	30,7 ng/g (n = 5)	
Dreikantmuschel Elbe / Prossen 2003 3010/0/1103/10110/0/xxx	Co	1,06 µg/g (n = 6)	
	Ni	18,9 µg/g (n = 6)	
	Cu	13,5 µg/g (n = 5)	
	As	6,43 µg/g (n = 6)	
	Se	2,89 µg/g (n = 6)	
	Cd	0,456 µg/g (n = 6)	
	Pb	2,46 µg/g (n = 6)	
Brassenmuskulatur Elbe / Prossen 2004 3111/0/0804/10110/0/xxx	Cu	1,26 µg/g (n = 6)	
	As	0,274 µg/g (n = 6)	
	Se	2,28 µg/g (n = 6)	
	Tl	3,74 ng/g (n = 6)	
	Pb	98,5 ng/g (n = 5)	
Brassenleber Elbe / Prossen 2003 3121/0/0703/10110/0/xxx	Cd	1860 ng/g (n = 6)	
	Pb	310 ng/g (n = 6)	
Rehleber Solling 2003 1021/0/0503/14000/0/xxx	Co	0,218 µg/g (n = 6)	
	Se	0,557 µg/g (n = 6)	
	Cd	0,628 µg/g (n = 6)	
Stadttaubeneiinhalt Halle 2003 1211/0/0003/11101/0/xxx	Cu	3,11 µg/g (n = 6)	
	Se	0,725 µg/g (n = 6)	
	Pb	213 ng/g (n = 6)	