

**Bestimmung von Elementgehalten in Umwelt-
proben durch ICP-OES**

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

Inhaltsverzeichnis

1	Umweltprobenbank des Bundes	2
2	Allgemeine Angaben	2
3	Anwendungsbereich	2
4	Begriffe	3
	4.1 Empfindlichkeit.....	3
	4.2 Reagenzienblindwert	3
	4.3 Blindwert	3
	4.4 Interferenz	3
5	Beschreibung der Methodik	3
6	Geräte	4
	6.1 Gefäße für Elementlösungen	4
	6.2 Emissionsspektrometer.....	4
7	Reagenzien	4
	7.1 Allgemeines.....	4
	7.2 Reagenzienliste.....	4
	7.3 Element-Stammlösungen.....	4
	7.4 Multielement-Standardlösungen	4
8	Durchführung der ICP-OES-Messung	5
	8.1 Allgemeine Hinweise.....	5
	8.2 Vorbereitung des Geräts	5
	8.3 Kalibration	5
	8.4 Kontrolle der Gerätefunktion	5
	8.5 Messung der Aufschlusslösungen	6
	8.6 Methodvalidierung.....	6
9	Störungen	7
10	Auswertung	8
11	Angabe der Ergebnisse	8
12	Analysenbericht	9
13	Repräsentative Analysenergebnisse	9
14	Literatur	9
	Anhang: Repräsentative Analysenergebnisse	10

**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 Koordination 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

In dieser Richtlinie zur Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch Optische Emissionsspektrometrie nach Anregung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES: inductively coupled plasma-optical emission spectrometry) wird ein Verfahren für die Bestimmung der gelösten Elemente Barium, Calcium, Cadmium, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Phosphor, Schwefel und Zink in Aufschlüssen pflanzlichen bzw. tierischen Probenmaterials beschrieben. Sie kann darüber hinaus für die Bestimmung weiterer mittels ICP-OES erfassbarer Elementgehalte in biologischen und Umweltproben eingesetzt werden.

Diese Richtlinie ist die Fortschreibung der Verfahrensrichtlinie „Analytische Vorschriften für Elemente und Spezies in Umweltproben, Matrixgruppe 1“, 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 11885 / DEV E22 „Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (1998)“, die zur Untersuchung saurer, wässriger Lösungen eingesetzt wird (z.B.

angesäuerte Trinkwasser-, Abwasser- und andere Wasserproben, Königswasserextrakte von Böden und Sedimenten).

3 Anwendungsbereich

In dieser Richtlinie wird das Vorgehen bei der Untersuchung von Aufschlüssen von Umweltproben mittels ICP-OES beschrieben.

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms der Umweltprobenbank wird diese Richtlinie für folgende Probenarten routinemäßig eingesetzt: Blasentang, Fichtentriebe, Kiefertriebe, Pappelblätter, Buchenblätter, Regenwurm. Die hier beschriebene Methodik ist auf andere biologische Proben übertragbar. Wenn Proben eingesetzt werden, für die bislang keine Erfahrungen vorliegen, ist eine geeignete Validierung durchzuführen (siehe Abschnitt 8.6).

Der Arbeitsbereich der Methode wird jeweils an die in den Aufschluslösungen vorliegenden Elementkonzentrationen angepasst. Der untere Anwendungsbereich des beschriebenen Verfahrens ist von der jeweiligen Matrix und den damit verbundenen Störungen abhängig. Für aufgeschlossene biologische Proben gelten die in Tabelle 1 aufgeführten typischen, routinemäßig erreichbaren Bestimmungsgrenzen (auf Trockengewicht bezogene Angaben). Teilweise sind zwar auch niedrigere Bestimmungsgrenzen erreichbar, doch liegen die Elementgehalte in den hier relevanten Proben höher.

Die Auswahl der Wellenlängen erfolgt unter den Gesichtspunkten der erforderlichen Bestimmungsgrenze (Abschnitt 8.3) sowie dem Vorliegen möglicher Störungen durch andere vorhandene Elemente in der Aufschluslösung (Kapitel 9).

Tabelle 1: Empfohlene Wellenlängen nach DIN EN ISO 11885 und UPB-Richtlinie „Analytische Vorschriften für Elemente und Spezies in Umweltproben, Matrixgruppe 1“ sowie typische, routinemäßig erreichte Bestimmungsgrenzen der Methode im gewählten Arbeitsbereich für die für UPB-Proben verwendeten Wellenlängen (**Fett**).

Element	Wellenlänge [nm]	Bestimmungsgrenze [µg/g]#
Barium (Ba)	233,527	-
	455,403	0,3 – 0,6
	493,409	-
Calcium (Ca)	315,887	-
	317,933	350
	393,366	-
	422,673	-
Eisen (Fe)	259,940	0,9 – 1,2
	238,20	-
Kalium (K)	766,490	100
	769,90	-
Magnesium (Mg)	279,079 §	1,0
	279,553	-
	285,213 *	40
Mangan (Mn)	257,610 §	2,0
	293,306	-
	293,931 §	5,0
Phosphor (P)	178,287	170
	213,618	-
	214,914	-
	177,428	-
Schwefel (S)	182,036	2,0 – 100
	180,669	-
Zink (Zn)	206,191	-
	213,856	0,5 – 0,6

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

§ Für pflanzliche Proben verwendete Wellenlänge dieses Elements.

* Für Regenwurm-Proben verwendete Wellenlänge dieses Elements.

§ Für Blasentang-Proben verwendete Wellenlänge dieses Elements (Quelle: Thermo Instruments).

4 Begriffe

4.1 Empfindlichkeit

Steigung der Geraden, die die Beziehung zwischen der Signalintensität und der Konzentration eines Elements wiedergibt.

4.2 Reagenzienblindwert

Eine wässrige Lösung, die die gleiche Säurekonzentration hat wie die Kalibrationslösungen und wie die zu untersuchenden Aufschlusslösungen behandelt wird. Reagenzienblindwerte dienen dazu, mögliche Kontaminationen durch Reagenzien, Aufschluss bzw. Aufschlussgefäße zu identifizieren.

4.3 Blindwert

Eine wässrige Lösung, die die gleiche Säurekonzentration hat wie die Kalibrationslösungen. Blindwerte dienen zur Überprüfung, ob es zu Verschleppungen von Probenmaterial aus vorherigen Messungen kommt und ob die eingestellte Spülzeit zwischen den Messungen der Proben ausreichend ist.

4.4 Interferenz

Als Interferenz wird jeder störende Effekt bezeichnet, der das Signal bei gleichbleibender Konzentration des zu untersuchenden Elements verändert. Man unterscheidet spektrale Interferenzen (unerwünschte Signale, die das Signal eines Elements überlagern), chemische Interferenzen (chemische Reaktionen, die die Konzentration eines Elements verringern) sowie physikalische Interferenzen (z.B. durch unterschiedliche Viskosität zwischen Standard- und Probenlösungen).

5 Beschreibung der Methodik

Mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; auch ICP-AES, ICP-Atomspektrometrie) können Elemente in Lösungen nachgewiesen und quantifiziert werden. Die zu messende Lösung wird zerstäubt und das gebildete Aerosol in ein Hochfrequenzplasma eingebracht, in dem die Lösungsbestandteile atomisiert und teilweise ionisiert werden. Die charakteristischen Emissionslinien der Atome und Ionen werden mit einem Mono-

chromator oder Polychromator zerlegt und die Linienintensitäten mit einem geeigneten Detektor erfasst. Die Messung kann axial oder radial erfolgen, wobei die axiale Messung empfindlicher ist. Es sind auch Geräte verfügbar, die beide Möglichkeiten der Messung zulassen.

Zur quantitativen Bestimmung erfolgt eine Kalibration mit geeigneten Standardlösungen, da ein linearer Zusammenhang zwischen den Signalintensitäten der Emission und den Konzentrationen eines Elements besteht.

6 Geräte

6.1 Gefäße für Elementlösungen

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

6.2 Emissionsspektrometer

Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, bestehend aus:

- Rechnergesteuertes Emissionsspektrometer mit Untergrundkorrektur;
- Radiofrequenz-Generator;
- Argon-Gasversorgung (Reinheit mindestens 99,99 %).

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Alle verwendeten Chemikalien müssen für die Spurenanalytik geeignet sein. Die eingesetzten Aufschlussreagenzien sollten mindestens eine hochreine Qualität haben. 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.

ANMERKUNG: Für die Elementanalytik im Rahmen der Umweltprobenbank wird vorwiegend durch „sub-boiling“ aufgereinigte Säure aus eigener Produktion verwendet, bei der jede Charge auf die Gehalte der zu untersuchenden Elemente geprüft wird. Die Konzentration der sub-boiling Salpetersäure wird über die Dichte bestimmt ($> 1,39 \text{ g/mL}$ bei Raumtemperatur entsprechend $\geq 65 \text{ Gewichts-\%}$).

7.2 Reagenzienliste

7.2.1 Wasser aus einem Reinstwassersystem, Qualität: spezifischer Widerstand $> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

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

7.3 Element-Stammlösungen

Kommerziell erhältliche Lösungen der Elemente Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Zn (z.B. jeweils 1000 mg/L), als Einzelementlösungen oder Multi-elementlösungen. Die Lösungen sind mehrere Jahre haltbar. Die Haltbarkeitsangaben der Hersteller sind zu beachten. Es sind ausschließlich zertifizierte Standardlösungen zu verwenden.

7.4 Multi-element-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 Bezugslösung an die Probenmatrix anzupassen.

Die Haltbarkeit verdünnter Elementlösungen (1 bis $100 \mu\text{g/L}$) ist begrenzt. Sie sind in regelmäßigen Abständen zu erneuern, mindestens

aber alle drei Monate. Eventuell benötigte Lösungen mit niedrigeren Konzentrationen sind täglich frisch anzusetzen.

ANMERKUNG: Für die Untersuchung von Umweltprobenbank-Proben werden Multielement-Standardlösungen verwendet, die kommerziell bezogen oder je nach Untersuchungsspektrum aus Einzelementsstandards der Elemente Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Zn präpariert werden. Arbeitstäglich vor der Messung werden die Lösungen verdünnt, um die eigentlichen Standardlösungen herzustellen.

8 Durchführung der ICP-OES-Messung

8.1 Allgemeine Hinweise

Optische Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) weisen einen über mehrere Zehnerpotenzen linearen Zusammenhang zwischen den gemessenen Intensitäten und der Konzentration eines Elements auf, so dass die Quantifizierung über eine externe Kalibration mit einer 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.

8.2 Vorbereitung des Geräts

Das ICP-OES ist gemäß der Hinweise des Herstellers in Betrieb zu nehmen und einzustellen. Um eine ausreichende Stabilität des Plasmas zu erreichen, sollte es mindestens eine halbe Stunde vor der Messung in Betrieb genommen werden.

Die Wellenlängen für die Elementbestimmungen werden gemäß Tabelle 1 eingestellt.

8.3 Kalibration

Die Kalibration erfolgt arbeitstäglich mit Hilfe der entsprechenden Geräte-Software-Optionen. Hierzu werden Multielement-Standardlösungen (Abschnitt 7.4) dem erforderlichen Arbeitsbereich entsprechend verdünnt. Die Säureart und

-konzentration in Standard- und Probenlösungen muss aneinander angepasst sein.

Falls die Gehalte einzelner Elemente in den Proben sehr unterschiedlich sind, sind eventuell Kalibrationslösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen für diese Elemente notwendig.

Für jedes zu untersuchende Element wird eine Kalibrationsgerade mit mindestens vier Konzentrationen und einer Blindwertlösung aufgenommen (Multielement-Standardlösungen nach 7.4). Die höchste Standardkonzentration einer Kalibration sollte maximal um einen Faktor von 10 - 20 höher liegen als die niedrigste Konzentration. Falls der Arbeitsbereich größer gewählt wird, sind mehr Kalibrationslösungen anzusetzen. Geräteintern werden für jeden Messwert mindestens drei Messungen gemittelt.

Die Linearität im Arbeitsbereich ist 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).

Für jede Messung ist die Bestimmungsgrenze des Verfahrens anzugeben. Die Berechnung erfolgt z.B. nach der Leerwertmethode (Schnellschätzung der Nachweisgrenze nach DIN 32645, 1994; die Bestimmungsgrenze wird als dreifacher Wert der Nachweisgrenze berechnet).

8.4 Kontrolle der Gerätefunktion

Bei jeder Probenserie sind geeignete Standardlösungen zur Gerätekontrolle zu messen, die die in Frage kommenden Elemente enthalten. Diese Kontrollmessung wird vorgenommen, um etwaige Messprobleme des Geräts zu erkennen. Falls eine Überschreitung der festgelegten Kontrollgrenzen festgestellt wird, wird die Messung wiederholt.

ANMERKUNG: Bei der Messung von Umweltprobenbank-Proben werden wässrige zertifizierte Referenzmaterialien mitgemessen, um eventuelle Probleme des Messsystems erkennen zu können. Bei Konzentrationen oberhalb des fünffachen Werts der Bestimmungsgrenze sollen 85 - 115 %

Tabelle 2: Auswahl zertifizierter Referenzmaterialien (Feststoffe).

Bezeichnung	Code	Zertifiziert durch	Zertifiziert u.a. für
Buchenblätter	CRM 100	BCR	Ca, K, Mg, P, S
Fichtennadeln	CRM 101	BCR	Ca, Fe, Mg, Mn, P, S, Zn
Pappelblätter	NCS DC 73350	Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (Langfang, China)	Ba, Fe, Mg, Mn, Zn
Kiefernnadeln	NIST 1575a	NIST	Ba, Fe, Mg, Zn
Rinderleber #	NIST 1577b	NIST	Ca, K, Mg, P, S
Meersalat (Algen)	CRM 279	BCR	Zn

als Referenzmaterial für die Matrix Regenwurm.

und bei Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem fünffachen Wert der Bestimmungsgrenze 80 - 120 % Wiederfindung der zertifizierten Werte erreicht werden.

8.5 Messung der Aufschlüssen

Nach Kalibration des Emissionsspektrometers und Überprüfung der Gerätefunktion können die Aufschlüssen gemessen werden. Die Messung der Proben erfolgt unter den selben Bedingungen wie die der Standards (insbesondere angepasste Säurekonzentration).

Falls notwendig, werden Proben verdünnt, um im Arbeitsbereich der Methode analysiert werden zu können. Die Verdünnung ist bei der Berechnung und Angabe des Ergebnisses zu berücksichtigen.

Die Richtigkeit der Kalibration wird regelmäßig überprüft, in dem nach jeweils etwa 20 Proben ein aufgeschlossenes zertifiziertes Referenzmaterial mit möglichst ähnlicher Matrix und ähnlicher Elementkonzentration wie in den Proben untersucht wird.

Weiterhin werden parallel zu den Probenlösungen in regelmäßigen Abständen Blindwertlösungen gemessen, um eventuelle Verschleppungen feststellen zu können.

Falls bei einer Messserie die gesetzten Qualitätsanforderungen nicht erreicht werden, sind die Messungen nach Neukalibration des Geräts zu wiederholen.

ANMERKUNG: Bei der Messung von Umweltprobenbank-Proben werden jeweils zertifizierte Referenzmaterialien (Beispiele siehe Tabelle 2) mitgemessen, um eventuelle Probleme durch unvollständigen Aufschluss oder Verluste erkennen zu können. Bei Konzentrationen oberhalb des fünffachen Werts der Bestimmungsgrenze sollen 80 - 120 % und bei Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem fünffachen Wert der Bestimmungsgrenze 75 - 125 % Wiederfindung der zertifizierten Werte erreicht werden. Zusätzlich werden bei Messung von Umweltprobenbank-Material UPB-Referenzmaterialien (UPB-RM) mitgeführt, d.h. vergleichbare Proben aus früheren Jahren, für die Analysenergebnisse im Informationssystem Umweltprobenbank (IS UPB) vorliegen. Für diese gelten folgende Qualitätskriterien: bei Konzentrationen oberhalb des fünffachen Werts der Bestimmungsgrenze sollen 75 - 125 % und bei Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem fünffachen Wert der Bestimmungsgrenze 70 - 130 % Wiederfindung der zertifizierten Werte erreicht werden.

8.6 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 nun die ursprüngliche Konzentration der Probe ermitteln. Das Vorgehen ist in der DIN 32633 (1998) detailliert beschrieben.

Eine wichtige Möglichkeit der Methodenvalidierung ist die Untersuchung matrixähnlicher zertifizierter Referenzmaterialien. Wiederholungsmessungen solcher Proben liefern Daten zur Richtigkeit, Wiederholbarkeit (Reproduzierbarkeit) und Präzision.

Bei Konzentrationen deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze kann auch die Verdünnungsmethode zur Überprüfung des Analyseverfahrens 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 Methodenvalidierung sollten mindestens 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 $S_{rel} < 10 \%$ (bei $n \geq 5$).

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: siehe Abschnitt 8.3.

Zur umfassenden Validierung eines Verfahrens sind auch Vergleichsmessungen mit anderen Methoden sinnvoll (z.B. ICP-Massenspektrometrie).

9 Störungen

Störungen lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen (Einzelheiten siehe DIN ISO 11885).

Spektrale Interferenzen (hier relevante siehe Tabelle 3):

- Linienkoinzidenzen (durch Verwendung von Algorithmen kompensierbar);
- Bandenkoinzidenzen (durch Verwendung einer anderen Wellenlänge kompensierbar).

Untergrundstörungen (durch eine Untergrundkorrektur in der Nähe der zu messenden Linie kompensierbar):

- durch kontinuierliche oder Rekombinationsphänomene;
- durch Streulicht einer Bandenemission von anderen (höherkonzentrierten) Elementen.

Chemische und physikalische Interferenzen (zu Vermeiden durch Anpassen der Zusammensetzung von Proben- und Kalibrationslösungen oder durch Einsatz der Standardaddition zur Quantifizierung):

- hervorgerufen durch die Bildung von Molekülen oder durch Ionisations- und Verdampfungseffekte;
- Effekte, die mit dem Transport der Proben zum Zerstäuber und der Zerstäubung zusammenhängen (z.B. veränderte Viskosität oder Oberflächenspannung je nach Säurekonzentration und Partikelgehalt).

Für Elemente, bei deren Bestimmung Störungen auftreten oder die zu Verschleppungen neigen, kann der untere Anwendungsbereich höher liegen.

Tabelle 3: Mögliche spektrale Störungen nach DIN EN ISO 11885 für verschiedene Wellenlängen (**Fett:** für Messungen von UPB-Proben verwendete Linien).

Element	Wellenlängen [nm]	Mögliche spektrale Störungen durch
Barium (Ba)	233,527	Fe, V
	455,403	-
	493,409	-
Calcium (Ca)	315,887	Co
	317,933	Fe, V
	393,366	-
	422,673	Keine Angabe
Eisen (Fe)	259,940	-
	238,20	Co
Kalium (K)	766,490	Mg, Ar
	769,90	-
Magnesium (Mg)	279,079	-
	279,553	-
	285,213	Fe
Mangan (Mn)	257,610	Fe, Mo, Cr
	293,306	Al, Fe
	293,931	Fe
Phosphor (P)	178,287	I
	213,618	Cu, Fe, Mo, Zn
	214,914	Cu, Al, Mg
	177,428	Cu
Schwefel (S)	182,036	Cr, Mo
	180,669	Ca
Zink (Zn)	206,191	Cr
	213,856	Cu, Ni, Fe

10 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt über die Software des Emissionsspektrometers. Die automatische Auswertung ist auf Plausibilität zu prüfen. Bei der Auswertung werden die Messdaten entsprechend der eventuell gewählten Korrekturen (siehe Kapitel 9) berechnet. Die Geräte-Software berechnet die lineare Regression der Bezugsgeraden, um Steigung und Ordinatenabschnitt sowie den Korrelationskoeffizienten (r) zu berechnen. Auf Basis der Kalibrationsgeraden werden die Konzentrationen aller Messlösungen (Blindwerte, wässrige Referenzmaterialien, Aufschlusslösungen) ermittelt.

Bei allen Berechnungen sind eventuelle Verdünnungsschritte zu berücksichtigen. Alle durch-

geführten 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-OES 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 ($1 \text{ L/mL} * \text{mg/g}$).

Wenn die relative Standardabweichung des Mittelwerts der Ergebnisse bei Mehrfachmessungen (ab $n = 6$) $> 3 \%$ ist, werden Ausreißertests nach Nalimov und Shapiro-Wilk durchgeführt. Es werden maximal zwei Werte als Ausreißer eliminiert.

11 Angabe der Ergebnisse

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

Alle Ergebnisse sind mit drei signifikanten Stellen anzugeben.

BEISPIELE: Mangan (Mn) 1230 $\mu\text{g/g}$; Calcium (Ca) 123 $\mu\text{g/g}$; Zink (Zn) 12,3 $\mu\text{g/g}$; Magnesium (Mg) 1,23 mg/g ; Schwefel (S) 0,123 mg/g .

Messergebnisse sind mit einer gewissen Messunsicherheit behaftet. Die Messunsicherheit ist ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung derjenigen Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können. 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 zusammen gestellt.

12 Analysenbericht

Folgende Angaben sind im Analysenbericht zu dokumentieren:

- Verweis auf diese Richtlinie,
- eindeutige Probenbezeichnung,
- Daten zur Probenvorbehandlung und zum Aufschluss,
- Konzentration der bestimmten Elemente, bezogen auf den Feststoffanteil (je nach eingesetztem Material bezogen auf Frisch- oder Trockenmasse),
- evtl. Angabe des Trockengewichts,

- falls relevant Angaben zur Messunsicherheit,
- evtl. Beobachtungen oder Kommentare,
- eventuelle Abweichungen von dieser Richtlinie.

13 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.

14 Literatur

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.

DIN EN ISO 11885 (1997) / DEV E22: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie. Beuth Verlag, Berlin.

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

DIN 32645 (1994): Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin.

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.; KRYSSELL, M. (2004): Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest report TR 537, edition 2, Espoo, Finland, 2004-02. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

Anhang: Repräsentative Analysenergebnisse

a) Ergebnisse der Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien.

Referenzmaterial	Element	Zertifizierter Gehalt	Wiederfindung	Kommentar
Kiefernadeln NIST 1575a	Ba	6,00 µg/g	88,6 ± 0,8 (n = 2)	Zertifizierter Wert
	Fe	46,0 µg/g	99,8 ± 6,8 (n = 2)	Zertifizierter Wert
	Mg	1,06 mg/g	86,8 ± 1,0 (n = 2)	Zertifizierter Wert
	Mn	488 µg/g	92,4 ± 0,5 (n = 2)	Zertifizierter Wert
	Zn	38,0 µg/g	96,3 ± 1,7 (n = 2)	Zertifizierter Wert
Fichtennadeln BCR CRM 101	Ba	9,49 µg/g	108,1 ± 2,3 (n = 5)	Eigener Mittelwert
	Fe	151 µg/g	99,7 ± 3,1 (n = 5)	Zertifizierter Wert
	Mg	0,619 mg/g	92,8 ± 2,9 (n = 5)	Zertifizierter Wert
	Mn	915 µg/g	99,4 ± 1,0 (n = 5)	Zertifizierter Wert
	S	1,70 mg/g	92,8 ± 1,2 (n = 5)	Zertifizierter Wert
	Zn	35,3 µg/g	89,7 ± 1,9 (n = 5)	Zertifizierter Wert
Buchenblätter BCR CRM 100	Fe	553 µg/g	95,2 ± 1,7 (n = 8)	Zertifizierter Wert
	Mg	0,878 mg/g	96,4 ± 1,4 (n = 8)	Zertifizierter Wert
	Mn	1300 µg/g	98,5 ± 1,6 (n = 8)	Zertifizierter Wert
	S	2,69 mg/g	95,1 ± 1,1 (n = 8)	Zertifizierter Wert
	Zn	65,7 µg/g	85,8 ± 2,2 (n = 8)	Zertifizierter Wert
Pappelblätter NCS DC73350	Ba	26,0 µg/g	97,4 ± 1,8 (n = 4)	Zertifizierter Wert
	Fe	274 µg/g	86,6 ± 0,9 (n = 4)	Zertifizierter Wert
	Mg	6,50 mg/g	92,8 ± 1,0 (n = 4)	Zertifizierter Wert
	Mn	45,0 µg/g	103,1 ± 0,8 (n = 4)	Zertifizierter Wert
	Zn	37,0 µg/g	96,7 ± 2,2 (n = 4)	Zertifizierter Wert
Meersalat (Algen) BCR CRM 279	Fe	2300 µg/g	96,7 ± 2,7 (n = 5)	Informationswert
	Mg	14,4 mg/g	95,4 ± 1,4 (n = 5)	Informationswert
	Mn	2030 µg/g	91,6 ± 1,2 (n = 5)	Informationswert
	Zn	51,3 µg/g	89,9 ± 5,9 (n = 5)	Zertifizierter Wert
Rinderleber NIST 1577b	Ca	0,116 mg/g	107 ± 2 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	K	9,94 mg/g	92,0 ± 0,3 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	Mg	0,601 mg/g	90,6 ± 0,3 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	P	11,0 mg/g	86,2 ± 1,0 (n = 6)	Zertifizierter Wert
	S	7,85 mg/g	88,4 ± 0,8 (n = 6)	Zertifizierter Wert

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

Referenzmaterial	Element	Konzentration (aus IS UPB)	Wiederfindung in %
Kieferntriebe, Dübener Heide 1992	Ba	4,12 µg/g	91,0 ± 0,2 (n = 2)
	Fe	277 µg/g	89,7 ± 1,5 (n = 2)
	Mg	0,829 mg/g	83,3 ± 7,2 (n = 2)
	Mn	301 µg/g	90,9 ± 0,9 (n = 2)
	S	1,58 mg/g	88,1 ± 0,6 (n = 2)
	Zn	41,0 µg/g	97,0 ± 5,8 (n = 2)
Fichtentriebe, Berchtesgaden 1985	Mg	1,23 mg/g	86,1 ± 2,8 (n = 4)
	Zn	95,7 µg/g	95,7 ± 4,4 (n = 4)

Referenzmaterial	Element	Konzentration (aus IS UPB)	Wiederfindung in %
Buchenblätter, Hochharz 1996	Ba	16,4 µg/g	88,0 ± 0,5 (n = 7)
	Fe	81,0 µg/g	95,0 ± 1,3 (n = 7)
	Mg	1,08 mg/g	85,8 ± 0,8 (n = 7)
	Mn	794 µg/g	91,4 ± 1,1 (n = 7)
	S	1,58 mg/g	84,7 ± 0,6 (n = 7)
	Zn	33,6 µg/g	79,3 ± 2,1 (n = 7)
Blasentang, Eckwarderhörne 1989	Ba	33,7 µg/g	85,4 ± 1,3 (n = 4)
	Fe	489 µg/g	88,2 ± 0,6 (n = 4)
	Mg	8,54 mg/g	88,9 ± 0,7 (n = 4)
	Mn	298 µg/g	91,3 ± 2,5 (n = 4)
	S	21,4 mg/g	100,5 ± 2,0 (n = 4)
	Zn	148 µg/g	81,7 ± 1,3 (n = 4)
Regenwurm, Saartal 1996	Ca	7,56 mg/g	89,1 ± 2,3 (n = 6)
	K	10,9 mg/g	89,9 ± 1,3 (n = 6)
	Mg	1,56 mg/g	76,9 ± 0,4 (n = 6)
	P	10,9 mg/g	73,3 ± 1,2 (n = 6)
	S	7,98 mg/g	80,0 ± 1,1 (n = 6)

c) Beispiele für Ergebnisse repräsentativer Umweltprobenbank-Proben.

Probe	Element	Konzentration
Kieferntriebe, Dübener Heide 2006 (0210/0/0306/11200/0)	Ba	3,37 ± 0,03 µg/g (n = 6)
	Fe	58,6 ± 2,2 µg/g (n = 6)
	Mg	0,722 ± 0,039 mg/g (n = 6)
	Mn	405 ± 4 µg/g (n = 6)
	S	1,05 ± 0,03 mg/g (n = 6)
	Zn	45,7 ± 1,50 µg/g (n = 6)
Fichtentriebe, Berchtesgaden 2006 (0110/0/0506/01201/0)	Ba	9,81 ± 0,09 µg/g (n = 6)
	Fe	32,7 ± 1,2 µg/g (n = 5)
	Mg	1,24 ± 0,01 mg/g (n = 5)
	Mn	104 ± 2 µg/g (n = 6)
	S	0,738 ± 0,008 mg/g (n = 5)
	Zn	48,0 ± 0,89 (n = 5)
Buchenblätter, Solling 2005 (0410/0/0805/14102/0)	Ba	20,3 ± 0,1 µg/g (n = 5)
	Fe	88,3 ± 1,1 µg/g (n = 6)
	Mg	1,22 ± 0,01 mg/g (n = 6)
	Mn	1270 ± 3 µg/g (n = 6)
	S	1,31 ± 0,01 mg/g (n = 6)
	Zn	20,4 ± 0,4 µg/g (n = 5)
Blasentang, Eckwarderhörne 2005 (4000/0/0005/07302/0)	Ba	27,7 ± 0,3 µg/g (n = 6)
	Fe	560 ± 5 µg/g (n = 5)
	Mg	9,20 ± 0,06 mg/g (n = 5)
	Mn	255 ± 2 µg/g (n = 5)
	S	26,9 ± 0,2 mg/g (n = 5)
	Zn	75,0 ± 0,5 µg/g (n = 6)
Regenwurm, Saartal 2005 (2211/0/1005/02100/0)	Ca	7,22 ± 0,27 mg/g (n = 6)
	K	11,1 ± 0,1 mg/g (n = 6)
	Mg	1,28 ± 0,01 mg/g (n = 6)
	P	9,06 ± 0,11 mg/g (n = 6)
	S	7,43 ± 0,08 mg/g (n = 6)