



Herausforderung

Präzise Hochdurchsatzanalyse von 21 Elementen (+ 4 interne Standards) in Trinkwasser nach U.S. EPA 200.8.

Lösung

Die unübertroffene Sensitivität des PlasmaQuant MS Q ermöglicht schnelle und präzise Analysen bei niedrigen Kosten pro Probe.

Hochdurchsatz-Analyse von Trinkwasser mit ICP-MS

Einleitung

Wasser ist nach DIN 4046 die Sammelbezeichnung für alle Arten von Wasser, die zur Wasserversorgung dienen, z.B. Trinkwasser, Betriebswasser, Brauchwasser sowie Grund- und Oberflächenwasser. Trinkwasser ist weltweit eine wichtige Ressource und das meistverehrte Grundnahrungsmittel. Die Qualitätskontrolle von Trinkwasser wird durch internationale und nationale Vorschriften und Normen geregelt. In Europa legt die Richtlinie 98/83/EG Qualitätskriterien für Trinkwasser, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist, fest. Für Deutschland werden diese Anforderungen in der Trinkwasserverordnung beschrieben und in Normen wie DIN 2000 „Leitsätze für die zentrale Trinkwasserversorgung“ und DIN 2001 „Leitsätze für die Einzel-Trinkwasserversorgung“ detailliert festgelegt. In Nordamerika hat die US-Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) die Norm 200.8 herausgegeben, in welcher Kriterien für die Bestimmung von Spurenelementen in Wasser und Abfall mittels ICP-MS spezifiziert sind.

Um eine gleichbleibend hohe Qualität des Trinkwassers zu gewährleisten, werden die Analysen intern, von Produzenten und Wasserversorgern, oder extern, von Vertragslaboren durchgeführt. Dabei unterliegen die von Vertragslaboren angebotenen Analysen standardisierten Vorschriften und Normen, um die Messverfahren zu vereinheitlichen. Für Labore mit hohem täglichem Probendurchsatz ist neben der Richtigkeit, Präzision und Robustheit der Methode vor allem die Geschwindigkeit der Analyse ausschlaggebend. Je mehr Proben pro Stunde analysiert werden können, desto geringer sind die anfallenden Kosten der analysierten Probe. Für die ICP-Massenspektrometer wurden schnelle

Probenzufuhrsysteme entwickelt, welche die Probenzufuhr und das Ausspülen der Probe und somit die gesamte Analysezeit drastisch verkürzen. Damit sind nicht mehr die Zufuhr- und Spülzeit der Probe die begrenzenden Faktoren, sondern die Messzeit, die von der Anzahl der zu analysierenden Elemente und der Datenerfassungszeit abhängt.

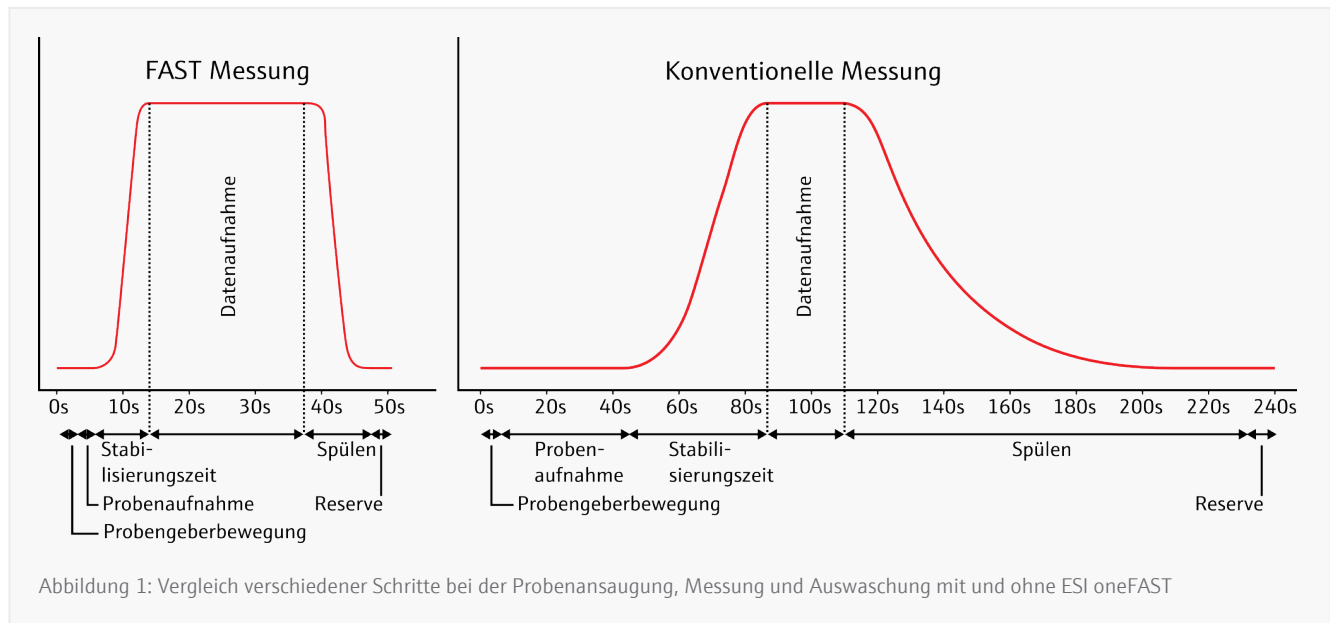
Eine Verkürzung der Datenerfassungszeit wirkt sich jedoch direkt auf die Präzision der Ergebnisse aus, da aufgrund der Zeitbeschränkung weniger Datenpunkte aufgenommen werden. Die Präzision ist neben der Richtigkeit der Messergebnisse daher der entscheidende Parameter bei der Bewertung von Hochdurchsatzverfahren.

Unter Zuhilfenahme der von Analytik Jena patentierten iCRC-Technologie zur Interferenzbeseitigung wird nachfolgend die Analyse von 82 Trinkwasserproben pro Stunde von 21 Elementen (+ 4 interne Standards) vorgestellt. Trotz des hohen Probendurchsatzes wurden präzise Ergebnisse nach EPA 200.8 erzielt (durchschnittlicher RSD-Wert < 2,2%). Aufgrund der Robustheit und hohen Empfindlichkeit des PlasmaQuant MS Q wird ein Durchsatz von 60 Proben pro Stunde mit einem durchschnittlichen RSD-Wert von 1,5% eine sogar noch höhere Präzision erzielt. Gepaart mit dem niedrigsten Argonverbrauch auf dem Markt ergeben sich drastisch reduzierte Kosten pro Probe.

Materialien und Methoden

Für die Analysen wurde ein PlasmaQuant MS Q mit Micro Mist Zerstäuber (0,4 ml/min), Sprühkammer (Scott-type, double pass) und eine Plasmafackel mit 2,4 mm-Injektor verwendet. Um den Durchsatz zu erhöhen, wurde ein schnelles Probenzufuhrsystem (oneFAST, ESI) mit einem ASPQ3300 Autosampler kombiniert. Mit der patentierten ReflexION-Technologie und dem selbstreinigenden Vorquadrupol reduziert das PlasmaQuant MS Q Verunreinigungen der Ionenoptik und des Quadrupols auf ein Minimum. Hierdurch wird die Häufigkeit der Reinigungs- und Wartungsarbeiten minimiert.

Um die Kosten pro Probe zu reduzieren, ist es notwendig, die Zeit der Analyse einer Probe zu minimieren. Abbildung 1 zeigt die einzelnen Schritte einer Probenanalyse - Bewegung des Probengebers, Probenaufnahme, Stabilisierungszeit, Messung, Spülen und Übergang. Durch die Verwendung des ESI oneFAST-Systems werden die Ansaug- und Ausspülzeit signifikant reduziert, was den Probendurchsatz deutlich erhöht¹. Die Messzeit und damit der Probendurchsatz wird durch die geforderte und zu erreichende Präzision definiert.



Die ASPECT MS Software steuert und überwacht alle Funktionen und Zubehöre des Instruments. Eine benutzerspezifisch einstellbare Aufwärmroutine führt automatisch alle erforderlichen Schritte durch und reduziert so die Stillstandszeiten des Instruments. Die Software ermöglicht die automatische Optimierung aller Ionenoptikeinstellungen und leitet den Benutzer durch den Methodenentwicklungsprozess. Sie enthält integrierte Qualitätskontrollen zur Überwachung der Ergebnisse gemäß den Anforderungen der US EPA200.8 und anderer Normen. Ergebnisse, die außerhalb der Spezifikation liegen, lösen vordefinierte Aktionen aus, wodurch Benutzeraktionen reduziert werden. Die ASPECT MS Software bietet intuitive Datenanalyse-, Export- und Berichtsfunktionen für eine optimale Integration in moderne Laborumgebungen und LIMS-Systeme.

Proben und Reagenzien

- Alle Proben und Standards wurden mit hochreinen Reagenzien hergestellt. Die Proben wurden um den Faktor 2 mit deionisiertem Wasser verdünnt ($< 0,055$ mS, ELGA Lab). Standards und Proben enthielten 1% Salpetersäure (hochrein, Merck).
- Die Kalibrierlösungen wurden aus einer Stammlösung mit dem Multielement-Standard Calibration Mix 2 (Analytik Jena) sowie Einzelementstandards (ICP-Qualität, Fluka) für Ag, Sb, Hg und Mo hergestellt. Die für die Kalibrierung verwendeten Konzentrationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Konzentration der für die Kalibrierung verwendeten Standards

Element	Konzentration der Standardproben [ppb]				
Be	0,5	5	50	100	500
Al	0,5	5	50	100	
V	0,5	5	50	100	
Cr	0,5	5	50		
Mn	0,5	5	50		
Co	0,5	5	50		
Ni	0,5	5	50	100	
Cu	0,5	5	50	100	
Zn	0,5	5	50	100	500
As	0,5	5	50	100	500
Se	0,5	5	50	100	500
Mo	0,5	5	50	100	
Ag	0,5	5	50		
Cd	0,5	5	50	100	
Sb	0,5	5	50	100	
Ba	0,5	5	50	100	500
Hg	0,5	5	50		
Tl	0,5	5	50	100	
Pb	0,5	5	50	100	
Th	0,5	5			
U	0,5	5			

Instrumenteneinstellungen und Methodenparameter

Durch die Verwendung von Helium als Kollisionsgas wurden polyatomare Interferenzen mittels kinetischer Energiediskriminierung zuverlässig abgetrennt und gleichzeitig die Richtigkeit und Robustheit der Methode bei möglichst kurzer Analysendauer sichergestellt. Interne Standards (^6Li , ^{89}Y , ^{103}Rh und ^{193}Ir) wurden der Probe online über ein T-Stück mit einer Konzentration von 20 ppb hinzugefügt. Die Methodenparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Methodenparameter

Parameter	Spezifikation
Plasmagasfluss	9 l/min
Hilfsgasfluss	1,45 l/min
Zerstäubergasfluss	1,01 l/min
Sprühkammertemperatur	3 °C
HF-Leistung	1450 W
Fackelabstand	5,0 mm
Verweilzeit	20 ms (50 ms für Be, As, Se)
Scans pro Replikat	7 (Peak Hopping, 1 pt/Peak)
Anzahl Replikate	6
Pumprate / Schlauch	15 U/min, schwarz/schwarzer PVC-Pumpschlauch für die Probe; orange/grüner PVC-Schlauch für interne Standards
Stabilisierungszeit	19 s
Probenzufuhr	7 s
iCRC-Gasfluss	120 ml He/min
Detektorabschwächung	keine

Abbildung 2 zeigt sechs repräsentative Kalibrierkurven (Be, Al, Mn, Mo, Ba und TI). Für alle Elemente wurden Korrelationskoeffizienten > 0,99996 erzielt. Die erzielten hohen Korrelationskoeffizienten, niedrigen RSD-Werte und geringen Abweichungen der einzelnen Standards von der Regressionsgeraden veranschaulichen die hervorragende Qualität der Kalibrierung bei gleichzeitig hohem Probendurchsatz.

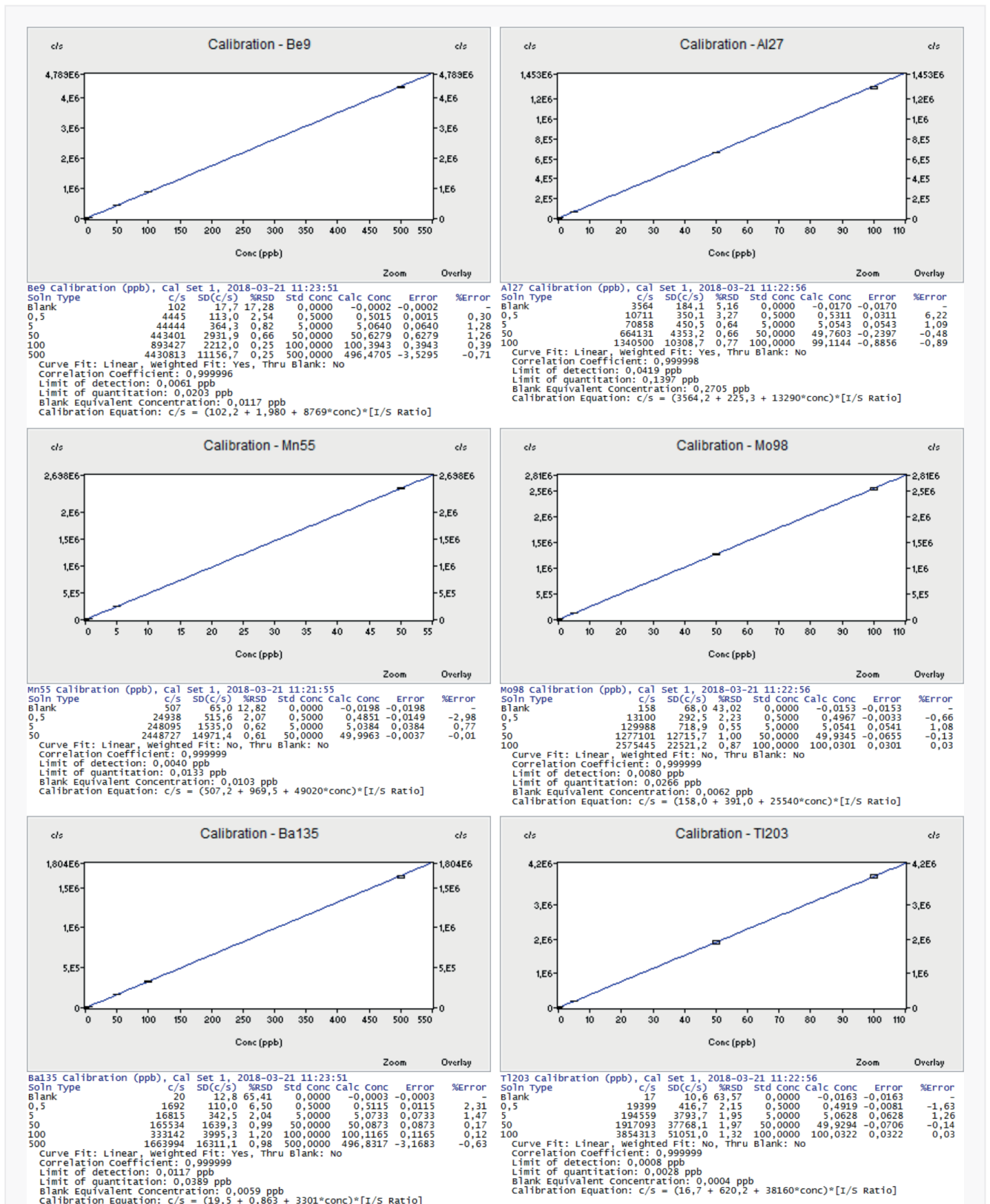


Abbildung 2: Repräsentative Kalibrierkurven

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3 listet die im Trinkwasser (Jena, Deutschland) und in zertifizierten Referenzmaterialien (NIST 1640a und NIST 1643f) gemessenen Elementkonzentrationen auf.

Tabelle 3: Gemessene Konzentrationen in Jenaer Leitungswasser sowie in zertifizierten Referenzmaterialien

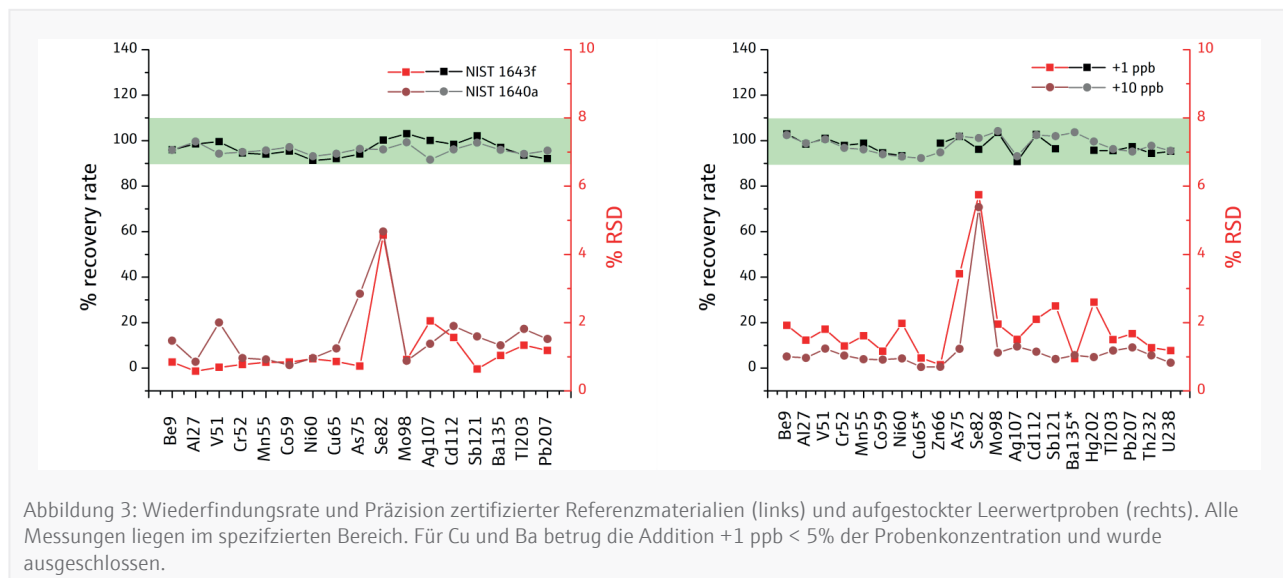
[ppb]	Be9	Al27	V51	Cr52	Mn55	Co59	Ni60	Cu65	Zn66	As75	Se82
Trinkwasser	0,0	2,7	0,5	0,2	1,1	0,0	0,9	63,7	47,7	0,9	1,5
NIST 1640a	2,9	52,8	14,2	38,5	38,7	19,7	23,5	81,2	52,0	7,8	19,3
NIST 1643f	13,1	131,9	35,9	17,5	34,9	24,1	54,6	19,8	70,2	54,0	11,7
[ppb]	Mo98	Ag107	Cd112	Sb121	Ba135	Hg202	Ti203	Pb207	Th232	U238	
Trinkwasser	0,7	0,2	0,0	0,2	200,0	0,4	0,0	2,4	0,1	5,4	
NIST 1640a	45,3	7,4	3,8	5,1	145,7	0,2	1,5	11,7	0,1	24,1	
NIST 1643f	118,9	1,0	5,8	56,7	503,2	0,3	6,5	17,1	0,1	0,0	

Richtigkeit

Um die Richtigkeit der Methode zu überprüfen, wurden zertifizierte Referenzmaterialien analysiert. Die Konzentrationsergebnisse lagen zwischen 91% und 103% des spezifizierten Wertes und damit innerhalb des in der EPA-Methode 200.8 festgelegten Toleranzbereichs von $\pm 10\%$. Zusätzlich wurden zwei aufgestockte Proben (Addition +1 ppb und +10 ppb) gemessen, um die Richtigkeit der Methode zu überprüfen. Die Wiederfindungsraten der Additionen lagen zwischen 91% und 104% und damit im spezifizierten Bereich (70% bis 130%). Zu beachten ist, dass gute Wiederfindungsraten für kleine Additionen bei hohen Probenkonzentrationen nur mit einer präzisen Messung erzielt werden können. Aus diesem Grund besagt die EPA 200.8-Verordnung, dass die aufgestockte Konzentration von der Empfindlichkeit des Instruments abhängt und mit der Konzentration in der Probe identisch sein sollte. Aufgrund der herausragenden Empfindlichkeit des PlasmaQuant MS Q und der damit einhergehenden erhöhten Präzision war es möglich, aufgestockte Matrixproben korrekt zu analysieren, die nur mit 10% der tatsächlichen Elementkonzentration aufgestockt waren.

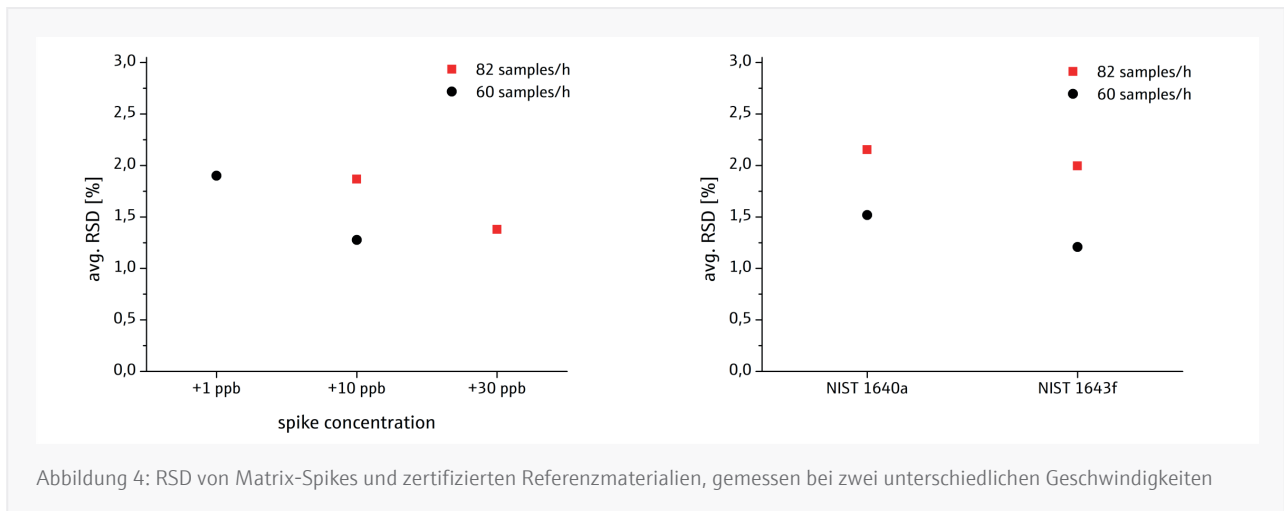
Präzision

Die relative Standardabweichung (RSD) wurde als Parameter verwendet, um die Präzision der Messungen zu bewerten. Im Durchschnitt wurde ein RSD-Wert von 1,5% erzielt. Die Ergebnisse für Selen waren weniger präzise, da die inhärente geringe Ionisationseffizienz dieses Elements eine geringe Zählrate mit sich bringt. Präzision und Richtigkeit der zertifizierten Referenzmaterialien und der aufgestockten Matrices werden in Abbildung 3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle Wiederfindungsraten zwischen 90% und 110% liegen, während der RSD-Wert bei niedrigen Konzentrationen $< 2\%$ (Addition +1 ppb, NIST 1640a) und bei höheren Konzentrationen (Addition +10 ppb, NIST 1643f) $\approx 1\%$ beträgt. Der erforderliche RSD-Wert $< 5\%$ für einen 10/100 ppb Justierlösungsstandard (je nach Empfindlichkeit) zur Überprüfung der Instrumentenstabilität wurde für alle Elemente erreicht.



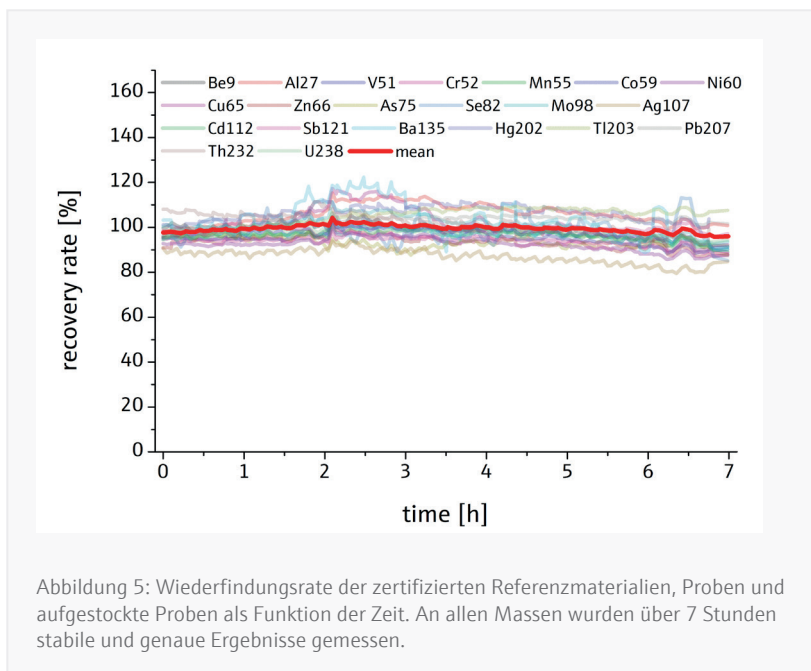
Analysegeschwindigkeit

Mit dem PlasmaQuant MS Q können 60 Proben pro Stunde mit hoher Präzision (mittlerer RSD-Wert < 1,5%) gemessen und Additionen von nur 1 ppb präzise und richtig bestimmt werden. Diese Ergebnisse übertreffen die Anforderungen der EPA-Methode 200.8 und der europäischen Trinkwasserrichtlinie bei weitem. Bei vielen Anwendungen sind jedoch nicht nur Präzision und Richtigkeit wichtige Parameter, sondern es kommt auch auf die Geschwindigkeit der Analyse an. Ein höherer Probendurchsatz reduziert die Kosten pro Probe deutlich. Wenn die Anforderung an die Präzision der Analyse nicht die Hauptpriorität ist, ermöglicht die unübertroffen hohe Empfindlichkeit des Massenspektrometers bei einer immer noch wettbewerbsfähigen Präzision (mittlerer RSD-Wert 2,2%) eine Steigerung des Probendurchsatzes auf > 80 Proben pro Stunde, wie in Abbildung 4 dargestellt.



Robustheit

Um die Stabilität des Instruments und die Robustheit der Methode zu bewerten, wurde die Wiederfindungsrate als Funktion der Zeit ausgewertet. Die Stabilität der Wiederfindungsraten der zertifizierten Referenzmaterialien, aufgestockten Proben und internen Standards war während der Analysen über den gesamten Massenbereich hervorragend. Daher eignet sich der PlasmaQuant MS Q hervorragend für Routineanwendungen, bei denen ein hoher Probendurchsatz über einen langen Zeitraum erforderlich ist (Abbildung 5).



Zusammenfassung

Die Kosten pro Probe stehen in direktem Zusammenhang mit dem Probendurchsatz und werden durch die zu erreichende Präzision begrenzt. Die unübertroffene hohe Empfindlichkeit des PlasmaQuant MS Q und der daraus resultierende Präzisionsvorteil ermöglichen es, den höchsten Probendurchsatz im ICP-MS-Markt zu erreichen. Die Anforderungen der EPA-Methode 200.8 werden bei weitem übertroffen, und die Leistung wird über Stunden aufrechterhalten, was die Robustheit des Verfahrens beweist. Mit einem Gesamt-Argonverbrauch von < 11,5 l/min und damit nur 50% im Vergleich zu einem herkömmlichen ICP-MS hat das PlasmaQuant MS Q von Analytik Jena die niedrigsten Betriebskosten auf dem ICP-MS-Markt.

Die Kombination aus minimalen Betriebskosten und höchstem Probendurchsatz führt zu den niedrigsten Kosten pro Probe. Dies macht das PlasmaQuant MS Q zur idealen Lösung für Kunden, die routinemäßig und günstig eine große Anzahl von Proben analysieren müssen.

Referenzen

¹ Zubehöre für die Probenzuführung für die PlasmaQuant MS-Serie (TechNote, Analytik Jena)

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