



SPECTROGREEN



Analyse von Abwasser mittels ICP-OES mit Dual Side-On Interface (DSOI) Technologie

Einführung

Abwasser hat einen industriellen oder städtischen Ursprung. Die Handhabung und Behandlung sind in der Regel gesetzlich geregelt. In Europa ist die entsprechende Verordnung die Richtlinie 91/271/EWG [1]. Diese wird in Deutschland durch die Abwasserverordnung (AbwV) in nationales Recht umgesetzt [2]. Mit der Änderung der Verordnung im Januar 2022 werden nun auch Richtlinien für die Anforderungen des Abwassers aus der Chipherstellung geschaffen, die weitere Übergangsmetalle und seltene Erden mit einbeziehen [3].

Analyse von Abwasser mittels ICP-OES mit 2 Dual Side-On Interface (DSOI) Technologie



Die Multi-Elementanalyse von Abwasser ist eines der Hauptanwendungsgebiete für ICP-OES. Dieser Bericht zeigt, dass das SPECTROGREEN über alle für die Abwasseranalyse notwendigen Fähigkeiten hinsichtlich Empfindlichkeit, Präzision und Genauigkeit verfügt.

Das SPECTROGREEN mit Dual Side-On Interface ermöglicht die genaue Bestimmung von Alkali- und Erdalkalielelemente ohne Ionisationspuffer. Spurenelemente werden mit hoher Empfindlichkeit erfasst, ohne dass eine zweite Plasmabetrachtung erforderlich ist. Geräteparameter sowie Linienauswahl werden beschrieben. Niedrige Nachweisgrenzen in Kombination mit einer hohen Analysegeschwindigkeit wurden erzielt. Wiederfindungsmessungen in Abwasserproben und die Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials ergaben ebenfalls hervorragende Ergebnisse.

Eine Übersicht der niedrigsten, zu überwachenden Werte der Verordnung (zusammengefasst über alle Branchen) sind in Tabelle 1 aufgelistet. Detaillierte Informationen zu den jeweils geltenden Anforderungen für einzelne Branchen sind den Anhängen der Abwasserverordnung zu entnehmen [2].

Tabelle 1: Niedrigste zu überwachende Werte gemäß Abwasserverordnung (Jan. 2022)

Element	Überwachungswert in mg/L	Element	Überwachungswert in mg/L
Ag	0.1	Ni	0.05
Al	2	P	1
As	0.05	Pb	0.02
Au	0.5	Pd	0.5
B	3	Pr	0.5
Ba	2	Pt	0.5
Cd	0.005	Ru	0.5
Ce	0.5	Sb	0.3
Co	0.1	Se	1
Cr	0.025	Sn	0.2
Cu	0.05	Ti	1
Fe	3	Tl	0.05
Ge	0.5	V	4
Hf	0.5	W	2
Hg	0.0005	Zn	0.2
Mo	0.5	Zr	0.5

Dank der Fähigkeit zur simultanen Erfassung mehrerer Elemente, des großen linearen dynamischen Bereichs und der hohen Empfindlichkeit wird die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) häufig zur Abwasseranalyse eingesetzt. Spurenelemente sowie Neben- und Hauptelemente können simultan ermittelt werden, was die Analysekosten senkt. Die Anwendung wird in mehreren ICP-OES-Standardverfahren beschrieben, z.B. der US-EPA-Methode 200.7 [4] oder der ISO 11885 [5].

Dieser Bericht beschreibt die grundlegende Methodik für die Analyse von Abwasser. Es werden typische Nachweisgrenzen für eine Vielzahl von Elementen sowie Messungen zu Präzision und Richtigkeit unter Verwendung von Wiederfindungsmessungen und der Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials vorgestellt.

Experimenteller Teil

Messgeräteausstattung

Alle Messungen wurden mit dem SPECTROGREEN ICP-OES mit Dual Side-On Plasmabetrachtung durchgeführt. Es ermöglicht eine durchschnittlich zweimal höhere Empfindlichkeit im Vergleich zur normalen radialen Plasmabetrachtung und eine vergleichbare Empfindlichkeit zu DualView-Systemen mit vertikaler Fackel, während gleichzeitig die für die axiale Betrachtung typischen Störungen eliminiert werden. Darüber



Analyse von Abwasser mittels ICP-OES mit 4 Dual Side-On Interface (DSOI) Technologie

hinaus bietet es eine hohe Matrixkompatibilität, einen großen linearen dynamischen Bereich und eine hervorragende Präzision, ohne dass der Plasmabetrachtungsmodus während der Analyse gewechselt werden muss. Das SPECTROGREEN besitzt einen Paschen-Runge-Spektrometeraufbau mit optimierter Rowland-Kreis-Anordnung (ORCA Polychromator). Dabei besteht das optische System aus zwei als Hohlprofil gegossenen Schalenelementen, welche auf kleines Volumen hin optimiert wurden. Mittels 15 linearer CMOS-Detektoren wird der Wellenlängenbereich von 165 bis 770 nm gemessen, wobei das gesamte Spektrum innerhalb von 3 s erfasst werden kann. Dank der einzigartigen Nachberechnungsfähigkeiten des Systems ist auch dann keine neue Messung erforderlich, wenn zu einem späteren Zeitpunkt zusätzliche Elemente oder Linien bestimmt werden müssen.

Die Optik ist luftdicht gekapselt und mit Argon befüllt, das durch ein Filter kontinuierlich umgewälzt wird, um Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe zu absorbieren. Wegen der hohen Transmission im VUV-Bereich können sowohl Nichtmetalle bestimmt als auch prominente und störungsfreie Linien in dieser Region verwendet werden.

Ein luftgekühlter LDMOS ICP-Hochleistungsgenerator auf der Basis eines freilaufenden 27,12-MHz-Systems gewährleistet auch bei schnell variierender Probenlast eine hervorragende Stabilität der Leistung. Alle wichtigen ICP-Betriebsparameter werden softwaregesteuert und gestatten die einfache Einstellung der optimalen Betriebsbedingungen.

Als Probeneintrag wurden ein SeaSpray-Zerstäuber und eine Zyklon-Sprühkammer verwendet. Die ICP-Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Typische ICP-Betriebsbedingungen

	Dual Side-On Interface
Leistung	1150 W
Betrachtungsmodus	Dual Side On
Plasmagasfluss	12.0 L/min
Hilfsgasfluss	0.80 L/min
Zerstäubergasfluss	0.90 L/min
Plasmafackel	Quarz, fest, 1.8 mm Injektor
Sprühkammer	zyklonisch
Zerstäuber	SeaSpray
Probenezufuhrrate	2 mL/min
Integrationszeit pro Wiederholmessung	39 s

Kalibrierung

Für die Kalibrierung wurden handelsübliche Multi-Element-Standards [6][7] und Einzelelement-Standards [7] verwendet und mit 1% HNO₃ (v/v) [8] angesäuert. Die Konzentrationen der resultierenden Kalibrierstandards sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Standard-Konzentration

Element	Std.1 [mg/l]	Std.2 [mg/l]	Std.3 [mg/l]	Std.4 [mg/l]	Std.5 [mg/l]
Ag	0	0.025	0.125	0.5	
Al	10	0.1	0.5	2	0
As	0	0.1	0.5	2	
Au	0	0.1	0.5	2	
B	0	0.1	0.5	2	
Ba	0	0.1	0.5	2	
Be	0	0.1	0.5	2	
Ca	0	20.1	50.5	102	200
Cd	0	0.1	0.5	2	
Ce	0	0.1	0.5	2	
Co	0	0.1	0.5	2	
Cr	0	0.1	0.5	2	
Cu	0	0.1	0.5	2	5
Fe	0	2.1	5.5	12	25
Ge	0	0.1	0.5	2	
Hf	0	0.1	0.5	2	
Hg	0	0.1	0.5	2	
K	0	0.5	2.5	10	25
Li	0	0.1	0.5	2	
Mg	25	5.1	50.5	2	0
Mn	0	0.1	0.5	2	

Element	Std.1 [mg/l]	Std.2 [mg/l]	Std.3 [mg/l]	Std.4 [mg/l]	Std.5 [mg/l]
Mo	0	0.1	0.5	2	
Na	20	200.1	100.5	52	0
Ni	0	0.1	0.5	2	
Pb	0	0.1	0.5	2	
P	0	0.5	2.5	10	
Pd	0	0.1	0.5	2	
Pr	0	0.1	0.5	2	
Pt	0	0.1	0.5	2	
Ru	0	0.1	0.5	2	
Sb	0	0.1	0.5	2	
Se	0	0.1	0.5	2	
Si	0	0.1	0.5	2	
Sn	0	0.1	0.5	2	
Sr	0	0.1	0.5	2	
Ti	0	0.1	0.5	2	
Tl	0	0.1	0.5	2	
V	0	0.1	0.5	2	
W	0	0.1	0.5	2	
Zn	0	0.1	0.5	2	10
Zr	0	0.1	0.5	2	



Ergebnisse und Erläuterungen

Tabelle 4 zeigt die ausgewählten Wellenlängen und die ermittelten Nachweisgrenzen (NWG). Die NWG wurden gemäß folgender Gleichung [9] berechnet:

$$NWG = 3 RSD_b c / 100 SBR$$

Mit:

- RSD_b: – relative Standardabweichung von 10 Wiederholmessungen der Leerprobe (in %)
- c: – Konzentration der Standardprobe
- SBR: – Signal/Untergrund-Verhältnis

Tabelle 4: Typische Nachweisgrenzen (NWG) für die ausgewählten Linien mit Dual Side-On Plasmabetrachtung

Element	λ [nm]	NWG (3 σ) [µg/l] Dual Side-On	Element	λ [nm]	NWG (3 σ) [µg/l] Dual Side-On
Ag	328.068	0.9	Mn	257.611	0.06
Al	167.078	0.1	Mo	202.095	0.3
As	189.042	1.3	Na	589.592	5
As	193.759	2.1	Ni	221.648	0.4
Au	242.795	0.9	Ni	231.604	0.5
B	249.773	0.4	P	177.495	1.0
Ba	455.404	0.1	P	178.287	1.5
Be	313.042	0.04	Pb	220.353	2.2
Ca	315.887	2.3	Pd	340.458	4.4
Cd	214.438	0.1	Pr	411.846	5.6
Cd	226.502	0.18	Pt	177.708	1.2
Ce	413.765	6.7	Ru	240.272	1.6
Co	228.616	0.3	Sb	206.833	2.0
Cr	267.716	0.5	Se	196.090	3.2
Cu	324.754	0.8	Si	251.612	0.9
Fe	259.941	0.3	Sn	189.991	0.7
Ge	164.919	0.5	Sr	407.771	0.03
Hf	264.141	1.0	Ti	334.941	0.3
Hg	184.950	0.6	Tl	190.864	1.9
Hg	194.227	0.7	V	311.071	0.7
K	766.491	17	W	207.911	1.1
Li	670.780	0.8	Zn	213.856	0.1
Mg	285.213	0.5	Zr	343.823	0.7

Richtigkeit

Richtigkeit und Präzision der Methode wurde durch die Analyse einer dotierten Abwasserprobe und des Referenzmaterials ERM-CA713 [10] untersucht. Tabelle 5 zeigt die gemessenen Konzentrationen der ursprünglichen Abwasserprobe, die aufgestockten Konzentrationen, die der Probe unter Verwendung von Multi-Element-Standards [6][7] und Einzel-Element-Standards [7] zugesetzt wurden, und die gemessenen Konzentrationen der aufgestockten Probe. Bei allen analysierten Elementen war die Wiederfindung ausgezeichnet.

Die Wiederfindung der zertifizierten Konzentrationen des Referenzmaterials ERMCA713 ist in Tabelle 6 zusammen mit den relativen Standardabweichungen (RSD) der Wiederholungsmessungen wiedergegeben. Für alle analysierten Elemente konnten RSDs unter 0,5 % eine hohe Präzision erreicht werden. Darüber hinaus wurde das Referenzmaterial mit perfekter Übereinstimmung zu den zertifizierten Werten analysiert.

Tabelle 5: Wiederfindung einer dotierten Abwasserprobe

Element/Linie	Proben-Konzentrationen [mg/l]	Aufgestockte Konzentrationen [mg/l]	Gemessene Konzentrationen [mg/l]	Wiederfindung [%]
Ag 328.068	< NWG	0.025	0.025	98.0
Al 167.078	0.142	0.100	0.237	95.0
As 189.042	< NWG	0.050	0.050	100.4
Au 242.795	< NWG	0.100	0.952	95.2
B 249.773	0.06	0.100	0.159	99.0
Ba 455.404	0.178	0.100	0.275	97.0
Be 313.042	< NWG	0.100	0.100	99.7
Ca 317.933	41.9	1.10	42.95	95.5
Cd 214.438	< NWG	0.005	0.005	100.4
Ce 413.765	< NWG	0.100	0.095	95.0
Co 228.616	< NWG	0.100	0.099	98.5
Cr 267.716	0.0004	0.025	0.024	96.0
Cu 324.754	0.994	0.050	0.145	91.2
Fe 238.204	0.102	0.100	0.196	94.0
Ge 164.919	< NWG	0.100	0.100	99.7
Hf 264.141	< NWG	0.100	0.097	96.6
Hg 184.950	< NWG	0.100	0.098	98.3
K 766.491	22.8	1.50	24.21	94.0
Li 670.780	< NWG	0.100	0.106	98.9
Mg 279.079	2.75	0.100	2.840	90.0
Mn 257.611	< NWG	0.100	0.100	98.8
Mo 202.095	< NWG	0.100	0.099	97.4
Na 589.592	184.6	5.0	189.5	98.0
Ni 231.604	0.003	0.050	0.048	90.0
P 177.495	0.675	0.500	1.160	97.0
Pb 220.353	0.001	0.020	0.020	91.9

Tabelle 5: Wiederfindung einer dotierten Abwasserprobe

Element/Linie	Proben-Konzentrationen [mg/l]	Aufgestockte Konzentrationen [mg/l]	Gemessene Konzentrationen [mg/l]	Wiederfindung [%]
Pd 340.458	< NWG	0.100	0.094	93.5
Pr 411.846	< NWG	0.100	0.094	93.9
Pt 177.708	< NWG	0.100	0.096	96.4
Ru 240.272	< NWG	0.100	0.095	94.6
Sb 206.833	< NWG	0.100	0.102	101.8
Se 196.090	< NWG	0.100	0.104	103.3
Sn 189.991	< NWG	0.100	0.091	91.1
Sr 407.771	0.146	0.100	0.245	99.0
Ti 334.941	< NWG	0.100	0.096	95.7
Tl 190.864	< NWG	0.050	0.046	92.8
V 311.071	< NWG	0.100	0.101	99.0
W 207.911	< NWG	0.100	0.098	98.2
Zn 213.856	0.0291	0.100	0.133	103.9
Zr 343.823	< NWG	0.100	0.095	94.8

Tabelle 6: Wiederfindung des Referenzmaterials

Element/Linie	Zertifizierter Wert [$\mu\text{g/l}$]	Gemessene Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$]	Wiederfindung [%]	RSD [%]
As 189.042	10.8 \pm 0.3	11.0	101.7	0.415
Cd 214.438	5.09 \pm 0.20	5.1	100.2	0.316
Cr 267.716	20.9 \pm 1.3	22.2	106.3	0.063
Cu 324.754	101 \pm 7	102	101.3	0.200
Fe 259.941	445 \pm 27	442	99.4	0.321
Hg 184.950	1.84 \pm 0.11	1.85	100.5	0.451
Mn 257.611	95 \pm 4	92.9	97.8	0.282
Ni 231.604	50.3 \pm 1.4	50.8	101.1	0.284
Pb 220.353	49.7 \pm 1.7	50.4	101.4	0.167
Se 196.090	4.9 \pm 1.1	5.1	103.3	0.430
Zn 213.856*	78	81.0	103.8	0.066

* nicht zertifizierte Konzentration, nur zur Information

Schlussfolgerungen

Das SPECTROGREEN mit Dual Side-On Interface Plasmabetrachtung bietet eine einfache, schnelle, präzise und kosteneffiziente Methode zur Analyse von Abwasser. Für eine aufgestockte Abwasserprobe und für das Referenzmaterial ERM-CA713 wurden hervorragende Präzisions- und Wiederfindungswerte ermittelt. In Verbindung mit einem Probenwechsler kann das SPECTROGREEN vollautomatisch betrieben werden. Unabhängig von der Anzahl der Linien und Elemente kann eine Analyse (einschließlich drei Wiederholmessungen und Vorspülung) in weniger als drei Minuten durchgeführt werden.

Referenzen

- [1] Richtlinie 91/271/EWG and geänderte Richtlinie 98/15/EWG zur städtischen Abwasseraufbereitung
- [2] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV)
- [3] Abwasserverordnung 20.01.2022, Anhang 35: Chipherstellung
- [4] Methode 200.7 Bestimmung von Metallen und Spurenelementen in Wasser und Abwasser durch die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma Rev. 4.4
- [5] ISO 11885: 2009 Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
- [6] Bernd Kraft GmbH Duisburg, Deutschland
- [7] Inorganic Ventures, Christiansburg VA, USA
- [8] HNO₃ Suprapur®, 65%, Merck, Darmstadt, Deutschland
- [9] P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta 46B, 431 (1991)
- [10] Europäische Kommission, Gemeinsame Forschungsstelle (JRC),
Direktion F – Gesundheit, Verbraucher und Referenzmaterialien,
Geel, Belgien



KONTAKT AUFNEHMEN



ANGEBOT ANFORDERN



DEMO ANFORDERN



RESSOURCEN

www.spectro.com



DEUTSCHLAND

SPECTRO Analytical Instruments GmbH
Boschstrasse 10
D-47533 Kleve
Tel. +49.2821.892.0
spectro.sales@ametek.com

U.S.A.

SPECTRO Analytical Instruments Inc.
50 Fordham Rd
Wilmington 01887, MA
Tel. +1 800 548 5809
+1 201 642 3000
spectro-usa.sales@ametek.com

CHINA

AMETEK Commercial
Enterprise (Shanghai) CO., LTD.
Part A1, A4 2nd Floor Building No. 1 Plot Section
No. 526 Fute 3rd Road East; Pilot Free Trade Zone
200131 Shanghai
Tel. +86.400.022.7699
spectro-china.sales@ametek.com

Niederlassungen:

- **FRANKREICH:** Tel. +33.1.3068.8970, spectro-france.sales@ametek.com ► **GROSSBRITANNIEN:** Tel. +44.1162.462.950, spectro-uk.sales@ametek.com
► **INDIEN:** Tel. +91.22.6196.8200, sales.spectroindia@ametek.com ► **ITALIEN:** Tel. +39.02.94693.1, spectro-italy.sales@ametek.com
► **JAPAN:** Tel. +81.3.6809.2405, spectro-japan.info@ametek.co.jp ► **SÜDAFRIKA:** Tel. +27.11.979.4241, spectro-za.sales@ametek.com

SPECTRO ist weltweit tätig und in mehr als 50 Ländern vertreten. SPECTRO in Ihrer Nähe finden Sie unter www.spectro.com/worldwide

© 2019 AMETEK Inc., alle Rechte vorbehalten, technische Änderungen vorbehalten • G-19, Rev. 3 • Photos: SPECTRO, Adobe Stock
Registered trademarks of SPECTRO Analytical Instruments GmbH • SPECTRO: USA (3,645,267); EU (005673694); "SPECTRO": EU (009693763);
"SPECTROGREEN": EU: (017931732)